

Niederschlagung von Nitrosegasen aus Sprengschwaden durch Bedüsung

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
der Ingenieurwissenschaften

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Alexander Hutwalker
aus Leer, Deutschland

genehmigt von der Fakultät für
Energie- und Wirtschaftswissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung
11. November 2019

Danksagung

Die vorliegende Dissertationsschrift entstand auf Grundlage meiner Forschungsarbeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Bergbau der Technischen Universität Clausthal.

Auf dem Weg zu der fertigen Dissertationsschrift habe ich von vielen Personen Unterstützung auf unterschiedliche Weise erhalten, daher möchte ich an dieser Stelle, zu Beginn und vor Einstieg in den wissenschaftlich-technischen Teil einigen Menschen besonders danken:

Als erstes geht mein herzlicher Dank an Prof. Dr. Oliver Langefeld, meinen Doktorvater, für die Möglichkeit zur Anfertigung dieser Arbeit, die wissenschaftliche Betreuung, das in mich gesetzte Vertrauen und die Unterstützung. Danke Oliver!

Ich danke ebenso Prof. Dr. Helmut Mischo für seine hilfreichen Anmerkungen und Hinweise zu dieser Arbeit und die die bereitwillige Übernahme der Zweitbegutachtung. Danke Helmut!

Weiterhin möchte ich mich bei meinen Kollegen und ehemaligen Kollegen bedanken. Unsere Gespräche auf fachlicher als auch persönlicher Ebene halfen auf vielfältige Weise, zur Motivation, als Diskussionshilfe, als Nährboden für Ideen und gelegentlich als Frustabbau. Mein besonderer Dank dafür geht an Angela Binder, Dr. Jonas Weber und Prof. Dr. Elisabeth Clausen!

Für die langjährige und zuverlässige Unterstützung im Labor danke ich Thorben Plett, meinem damaligen studentischen Mitarbeiter und heutigem Kollegen!

Ich danke unseren Werkstätten, insbesondere Burghard Combecher und Daniel Fritze, für die zuverlässige, motivierte und kreative Unterstützung bei unzähligen Anliegen und Projekten. Danke Burghard, danke Daniel!

Auch möchte ich Martin Hanelt, Andreas Burkert und Jörg Pötsch danken für ihre persönliche Unterstützung und Begleitung meines Projekts, und für viele gemeinsame Grubenfahrten. Danke!

Ebenfalls danke ich Dr. Rüdiger Triebel für seine persönliche Unterstützung durch die Ermöglichung der Sprengversuche über Tage. Danke!

Meiner Familie, insbesondere meinen Eltern Ramona und Michael Hutwalker danke ich für ihre Unterstützung, und vor allem auch ihre Geduld. Danke ihr beiden!

“False facts are highly injurious to the progress of science, for they often endure long; but false views, if supported by some evidence, do little harm, for every one takes a salutary pleasure in proving their falseness; and when this is done, one path towards error is closed and the road to truth is often at the same time opened.”^a

Charles Darwin

^a Darwin, C. (1871): The Descent of Man, and Selection in Relation to Sex. Vol. II, Kapitel XXI, Seite 385, London

Hinweis:

Aus Gründen der leichteren Lesbarkeit werden in der hier vorliegenden Arbeit Personengruppen durchgängig in einer neutralen Form (Mitarbeiter, Arbeitnehmer) genannt, womit ausdrücklich immer weibliche, männliche und intersexuelle Personen gemeint sind.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	VII
Abbildungsverzeichnis	XI
Tabellenverzeichnis	XIII
Verzeichnis der Abkürzungen und Formelzeichen	XV
1 Einleitung und Motivation	1
2 Grundlagen und Systemauswahl zur Reduzierung von Nitrosegasen aus Sprengschwaden unter Tage	7
2.1 Sprengstoffe	7
2.1.1 Sprengstoffkenngößen und Begriffsdefinitionen	9
2.1.2 Sprengstoffumsetzung	13
2.2 Diffusion und Absorption	19
3 Konzeptentwurf zur NO_x-Abscheidung aus Sprengschwaden	23
3.1 Aktuelle Maßnahmen im Umgang mit Sprengschwaden	23
3.2 Definition von Systemanforderungen	27
3.2.1 Technische Anforderungen	27
3.2.2 Sicherheitsbezogene Anforderungen	28
3.2.3 Priorisierung der Anforderungen	29
3.3 Systemauswahl	30
4 Stand der Wissenschaft und Technik	33
4.1 Darstellung relevanter Arbeiten	33
4.2 Wissenschaftlicher Erkenntnisgewinn	37
5 Methodik und Konzept	39
5.1 Konzeption und Aufbau der Messzelle	39
5.1.1 Bedüsungssystem	41
5.1.2 Messtechnik	43
5.1.3 Prüfgas	44
5.1.4 Validierung	46
5.2 Messtechnik für Sprengschwadenmessungen	47
5.2.1 Grundlagen	47
5.2.2 Schwefelmessungen	49
5.2.3 Fazit der Schwefelmessungen und Messgeräteauswahl	51
5.3 Konzept für Messungen am Sprengtunnel	54
5.3.1 Bedüsungssystem im Schwadenkanal	56
5.3.2 Messtechnik im Schwadenkanal	57

5.4 Konzept zur in-situ Messung im Sprengvortrieb	58
5.4.1 Konzept des Bedüsungssystems	60
5.4.2 Düsenauswahl	61
5.4.3 Anforderungsbewertung des Sprühsystems	64
6 Absorptionsmittelauswahl	67
6.1 Wasser	67
6.2 Wasserstoffperoxid	69
6.2.1 Versuche ohne UV-C Strahlung	70
6.2.2 Versuche mit UV-C Strahlung	71
6.3 Natronlauge	72
6.4 Natriumsulfit	74
6.5 Fazit der Laborergebnisse	77
6.5.1 Abscheideleistung	77
6.5.2 Gefährdung der Belegschaft	79
6.5.3 Gefährdung der Grubensicherheit	81
6.5.4 Auswahl eines Absorptionsmittels	82
7 Messungen mit Sprengschwaden	83
7.1 Schwadenkanal	83
7.1.1 Bedingungen während der Messungen	84
7.1.2 Ergebnisse	85
7.2 In-situ Messungen im Sprengvortrieb unter Tage	87
7.2.1 Bestimmung der Absorptionsmittelkonzentration	87
7.2.2 Situation vor Ort	89
7.2.3 Ergebnisse der In-situ Messungen	92
8 Interpretation und Bewertung der Ergebnisse	95
8.1 Absorptionsmessungen	95
8.1.1 Laborversuche	95
8.1.2 Absorptionsmessungen mit Sprengschwaden	96
8.2 Erfüllung der definierten Anforderungen	99
8.2.1 Technische Anforderungen	99
8.2.2 Sicherheitsbezogene Anforderungen	101
8.2.3 Zusammenfassung der Anforderungserfüllung	103
8.3 Fazit	104
9 Ausblick	107
9.1 Weitere Untersuchung zur NO _x -Abscheidung	107
9.2 Potentielle Einsatzmöglichkeiten	107
9.2.1 Einsatzmöglichkeiten in Sprengschwaden	108

9.2.2 Stickoxide aus Dieselmotoremissionen	115
9.2.3 Kombinierte Staub- und NO _x -Abscheidung	117
9.2.4 Fazit der Betrachtung potentieller Einsatzmöglichkeiten	120
10 Zusammenfassung	121
11 Quellenverzeichnis	123
12 Anhang	i

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Einteilung der Sprengstoffe nach DIN 20163 und DIN 20164-1	9
Abbildung 2: CO- und NO _x -Schwadenvolumina unter Normalbedingungen [STP] von ANFO-Sprengstoff in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses unter konstanten Testbedingungen mit Einschluss im Stahlrohr	14
Abbildung 3: Vereinfachte Darstellung der Sprengstoffumsetzung	15
Abbildung 4: Allgemeine Darstellung der Konzentrationsverläufe an der Phasengrenze	20
Abbildung 5: Zusammenhang Tropfenradius und spezifische Oberfläche	31
Abbildung 6: R&I-Fließbild der Messzelle	40
Abbildung 7: Aufgebaute Laboranlage	41
Abbildung 8: Die verwendeten 0,3 mm und 0,5 mm Düsen	42
Abbildung 9: Darstellung der Konzentrationsverläufe von CO, NO und NO ₂ in der trockenen Messzelle bei 20°C	47
Abbildung 10: Aufbau eines elektrochemischen Sensors	48
Abbildung 11: Der aufgebaute Messkanal in der Außenansicht	55
Abbildung 12: Prallblech am Einlass; links: Ansicht von innen, rechts: Ansicht von außen, ohne angeflanschte Lutte	55
Abbildung 13: Einbausituation der Düsen im Messkanal	56
Abbildung 14: Verschlauchung der Düsen an der Kanalaußenseite	57
Abbildung 15: Positionen der beiden Dräger X-am® 5000 im Messkanal	57
Abbildung 16: Schematische Darstellung der Situation vor Ort	58
Abbildung 17: Abstand Messstellen und Bedüsung vom Sprengort	59
Abbildung 18: Positionierung der Messgeräte in der Strecke an Messstelle 2 mit Blick in Auffahrungsrichtung	60
Abbildung 19: Konzeptskizze der Bedüsungseinrichtung	60
Abbildung 20: Tröpfchenspektrum Lechler 612.307.30; 0,5 MPa Sprühdruk	63
Abbildung 21: Zeitlicher Verlauf der Nitrosegaskonzentrationen mit und ohne Wasserbedüsung; 0,5 mm Düse, 1 MPa Sprühdruk	68

Abbildung 22: Zeitlicher Verlauf der Nitrosegaskonzentrationen bei Wasserbedüsung und Temperaturvariation; 0,5 mm Düse, 1 MPa Sprühdruk	69
Abbildung 23: Zeitlicher Verlauf der Nitrosegaskonzentrationen bei Bedüsung mit H_2O_2 ; 0,5 mm Düse bei 1 MPa Sprühdruk und 20°C	70
Abbildung 24: Zeitlicher Verlauf der Nitrosegaskonzentrationen bei Bedüsung mit 1%-iger H_2O_2 -Lösung und UV-C Bestrahlung; 0,5 mm Düse bei 1 MPa Sprühdruk und 20°C	72
Abbildung 25: Zeitlicher Verlauf der Nitrosegaskonzentrationen bei Bedüsung mit Natronlauge; 0,5 mm Düse, 1 MPa Sprühdruk und 20°C	73
Abbildung 26: Zeitlicher Verlauf der Nitrosegaskonzentrationen bei Bedüsung mit Natriumsulfit; 0,5 mm Düse, 1 MPa Sprühdruk und 20°C	74
Abbildung 27: Einfluss des NO/NO _x -Verhältnisses auf die Absorptionsgeschwindigkeit von NO in wässriger Na_2SO_3 -Lösung	76
Abbildung 28: Berechnungstabelle Natriumsulfitkonzentration	88
Abbildung 29: An Arbeitsbühne montiertes Bedüsungssystem	90
Abbildung 30: Befestigung der Düsenleiste (links) und des Vorlagebehälters (rechts)	91
Abbildung 31: Varianten der Sonderbewetterung im Streckenvortrieb – a: blasend; b: saugend; c und d: kombinierte Verfahren	109
Abbildung 32: Position nachgeführter Bedüsungssysteme	110
Abbildung 33: Vereinfachte Darstellung zur Positionierung eines stationären Bedüsungssystems	111
Abbildung 34: Vorgeschlagene Positionierung einer stationären Bedüsungsanlage in einer Erweiterung des Streckenquerschnitts	113
Abbildung 35: NO _x -Grenzwerte in Abhängigkeit der Motorengeneration für nicht-Straßenfahrzeugmotoren im Leistungsbereich 130 bis 560 kW	115
Abbildung 36: Konzept zur fahrzeuginduzierten Düsenansteuerung	117

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Arbeitsplatzgrenzwerte für Nitrosegase in Deutschland	3
Tabelle 2: Internationale Arbeitsplatzgrenzwerte für Nitrosegase (07/2018)	25
Tabelle 3: Priorisierte Systemanforderungen	30
Tabelle 4: Zuordnung von Literatur und Anforderungen	34
Tabelle 5: Kerninhalte der Literatur aus Tabelle 4	34
Tabelle 6: Literatur zur NO _x -Abscheidung, inkl. Kerninhalten	36
Tabelle 7: Düsencharakteristika unter Variation des Sprühdruks	43
Tabelle 8: Im X-am® 7000 verwendete Sensoren	44
Tabelle 9: NO/NO ₂ und NO/CO-Verhältnisse bei neun Testmessungen	45
Tabelle 10: Ergebnisse der Schwefelmessung vor Ort	50
Tabelle 11: Ergebnis der Schwefelmessungen im Labor des IAAC	51
Tabelle 12: Querempfindlichkeiten der Dräger NO und NO ₂ Sensoren auf Schwefelverbindungen	52
Tabelle 13: Im X-am® 5000 verwendete Sensoren	53
Tabelle 14: Düsencharakteristik Lechler 612.307.30 bei 0,5 MPa	63
Tabelle 15: Umsetzung der sicherheitsbezogenen Anforderungen	64
Tabelle 16: Konzentrationsänderungen innerhalb von fünf Minuten	79
Tabelle 17: Gefährdungsvergleich der Absorptionsmittel	81
Tabelle 18: CO, NO und NO ₂ -Abnahmen ohne Bedüsung	86
Tabelle 19: CO, NO und NO ₂ -Abnahmen bei Bedüsung (1% Na ₂ SO ₃)	86
Tabelle 20: CO, NO und NO ₂ -Abnahmen bei Bedüsung (2% Na ₂ SO ₃)	87
Tabelle 21: Abnahme der Schwadenkomponenten zwischen Messstelle 1 (50 m) und Messstelle 2 (110 m) ohne Bedüsung	92
Tabelle 22: Abnahme der Schwadenkomponenten zwischen Messstelle 1 (50 m) und Messstelle 2 (110 m) mit Bedüsung	92
Tabelle 23: Übersicht der Anforderungserfüllung	103

Verzeichnis der Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen

ACS reagent	Qualität nach Richtlinien der American Chemical Society
AGS	Ausschuss für Gefahrstoffe
AGW	Arbeitsplatzgrenzwert(e)
ATEX	Explosionsschutzrichtlinie, (aus französisch: ATmosphères EXplosibles)
DME	Dieselmotoremissionen
Gew.-%	Gewichtsprozent
GHS	Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals
IAAC	Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Clausthal
IC	Ionenchromatographie
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
OB	Sauerstoffbilanz (aus englisch: Oxygen balance)
p.a.	pro analysi (für Analysezwecke; analyserein)
PMMA	Polymethylmethacrylat (Acrylglas)
ppb	Parts per billion (ein Milliardstel; als Konzentrationsangabe)
ppm	Parts per million (ein Millionstel; als Konzentrationsangabe)
SCOEL	Scientific Committee on Occupational Exposure Limits
STP	Standard Temperature and Pressure (Normalbedingungen)
TRGS	Technische Regel für Gefahrstoffe
UNECE	United Nations Economic Commission for Europe (Wirtschaftskommission für Europa der Vereinten Nationen)

Formelzeichen

c	Konzentration
Δ	Differenz
g	Erdbeschleunigung
$h\nu$	Strahlungsenergie
η	Dynamische Viskosität
r	Radius
ρ	Dichte
\dot{Q}	Wärmestrom
\dot{V}	Volumenstrom
v_s	Sinkgeschwindigkeit

1 Einleitung und Motivation

Die jüngere Geschichte der Menschheit ist das Zeitalter der Industrialisierung und Technologisierung. Diese Entwicklung bedeutet für viele Menschen eine höhere Versorgungssicherheit mit Nahrungsmitteln, eine bessere medizinische Versorgungslage und einen gesteigerten Lebenskomfort. Grundlage dieser Entwicklungen ist, neben einer ausgeprägten Forschungs- und Wissenskultur, die Versorgung mit Primärrohstoffen. Um ein neu entwickeltes Verfahren oder Bauteil erfolgreich am Markt einführen zu können, muss neben einer Vielzahl an weiteren Faktoren die Versorgung mit den benötigten Rohstoffen gesichert sein. Dabei nimmt einerseits die Bedeutung der Energierohstoffe im Laufe der Zeit ab, da neue, regenerative Energiequellen genutzt werden, andererseits steigt die Bedeutung diverser metallischer Rohstoffe, welche in der modernen Elektronikindustrie zum Einsatz kommen. Im Jahr 2011 veröffentlichte die Europäische Kommission zum ersten Mal eine Liste von 14 „kritischen Rohstoffen“,¹ welche jeweils in den Jahren 2014 und 2017 aktualisiert wurde. Die aktuelle Version dieser Liste umfasst 27 Rohstoffe, welche von der Kommission als kritisch für die Europäische Union eingestuft wurden. Zur Kritikalitätsbewertung wurden dabei hauptsächlich das Versorgungsrisiko und die wirtschaftliche Bedeutung herangezogen.²

Diese intensive Betrachtung der Situation am Rohstoffmarkt durch die Europäische Kommission zeigt grundsätzlich die Notwendigkeit einer sicheren Rohstoffversorgung auf. Damit ist jedoch nicht nur die Versorgung mit den als kritisch eingestuften Rohstoffen als relevant anzusehen, sondern mit allen industriell benötigten Rohstoffen, denn Rohstoffe, welche in großindustriellen Mengen verarbeitet, aber nicht versorgungskritisch sind, werden in der Liste der Kommission nicht berücksichtigt.

Mit Blick auf deren Gewinnung ist festzuhalten, dass nahezu alle verwendeten, nicht nachwachsenden Rohstoffe bergmännisch gewonnen werden müssen. Je nach Rohstoff und Lagerstätte geschieht dies entweder im Tagebau oder im untertägigen Bergbau. Da der Abbau oberflächennaher Lagerstätten im Tagebau technisch einfacher realisierbar und damit in der Regel

¹ Mitteilung der Europäischen Kommission: Grundstoffmärkte und Rohstoffe: Herausforderungen und Lösungsansätze. KOM(2011) 25, Brüssel, 02.02.2011

² Mitteilung der Kommission: „über die Liste kritischer Rohstoffe für die EU 2017“ (COM(2017) 490), Brüssel, 13.09.2017

kostengünstiger ist, ist dies, sofern möglich, die bevorzugte Gewinnungsart. Mit dem fortschreitenden Verbrauch dieser oberflächennahen Reserven steigt im Laufe der Zeit der Anteil der untertägig gewonnenen Rohstoffe an, da neue, in größeren Teufen liegende Lagerstätten erschlossen werden und bestehende Tagebaue in den Tiefbau übergehen.

Neben technischen Herausforderungen in Hinblick auf die Gebirgs-sicherung und Betriebsmittel ist die Bewetterung des Grubengebäudes eine der wichtigsten Aufgaben bei der Planung und dem Betrieb eines untertägigen Bergwerks. Es muss sichergestellt sein, dass jederzeit, an jedem aktiven Betriebspunkt, ausreichend Frischwetter zur Verfügung stehen. Dieser Grundsatz gilt seit dem Beginn des Bergbaus, da nur in Bereichen gearbeitet werden kann, in denen sich die Bergleute, zumindest für eine Schichtlänge, aufhalten können. Jedoch änderte sich mit der Zeit die Ansicht darüber, wie die ausreichende Menge an Frischwettern festzulegen ist. Reichte es früher aus, eine Atmosphäre zu schaffen, in der der Mensch in der Lage war, für eine Schichtlänge körperliche Arbeit zu verrichten, so wurden mit steigendem Wissen über die Zusammensetzung unserer Luft und Kenntnis über das Auftreten schädlicher Gase, sowie deren Wirkung auf den menschlichen Organismus, Grenzwerte definiert. Diese dienen dazu, den Bergmann nicht nur vor direkten, während der Arbeit auftretenden Schäden, sondern auch vor potentiellen Langzeitschäden zu schützen.

Als Quelle schädlicher Gase ist einerseits das Gebirge selbst zu nennen. Abhängig vom Gestein kann radioaktives Radon auftreten, ebenfalls die giftigen oder zur Erstickung führenden Gase Kohlenstoffmonoxid (CO), Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Schwefelwasserstoff (H₂S). Auch das brennbare, durch Verdrängung von Sauerstoff (O₂) erstickend wirkende Methan (CH₄) kommt natürlich vor, insbesondere in Kohleflözen. Andererseits erzeugt der Mensch selber, durch seine Anwesenheit sowie durch die verwendeten Arbeitsmaschinen, unter Tage gesundheitsschädliche Gase. Der menschliche Organismus verbrennt Sauerstoff zu CO₂. Dieses entsteht ebenso bei technischen Verbrennungsprozessen, zusammen mit CO sowie den ebenfalls giftigen Gasen Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid (NO₂) und weiteren Stickstoffoxiden.

Unabhängig davon, ob zur Streckenauffahrung oder zur Gewinnung, die Vorgänge in einem untertägigen Bergwerk sind stets die gleichen: 1) das Gebirge lösen, 2) das Haufwerk laden und abfördern, 3) den entstandenen Hohlraum sichern. Das Lösen des Gebirges kann dabei sowohl mechanisch, durch

Schneiden geschehen, wie beispielsweise durch den Einsatz von Continuous Minern oder Vollschnittmaschinen, oder auf konventionellem Weg, mittels Bohren und Sprengen. Der konventionelle Vortrieb ist dabei flexibler einsetzbar als die maschinelle Auffahrung, da er unabhängig von der Gebirgsfestigkeit eingesetzt werden kann, außerdem ist bei dieser Auffahrungsmethode eine flexiblere Reaktion auf Änderungen der geologischen und/oder betrieblichen Gegebenheiten realisierbar.

Somit sind der untertägige Bergbau und Sprengarbeiten nahezu untrennbar miteinander verbunden, unabhängig von der Größe und dem Technologisierungsgrad des Betriebs sind Sprengarbeiten kaum vermeidbar. Je nach gewählter Abbaumethode und den bestehenden Rahmenbedingungen, wie beispielsweise den gebirgsmechanischen Eigenschaften oder der Verfügbarkeit von Maschinenteknik, sind Sprengungen Bestandteil des täglichen Betriebsablaufs. Auch in Betrieben, in denen Sprengungen nicht zum regulären Betriebsablauf gehören, sind sie nicht vollständig vermeidbar. Die bei den Sprengungen entstehenden Sprengschwaden sind, neben Dieselmotoremissionen, eine der beiden Hauptemissionsquellen für Nitrosegase, CO und CO₂ unter Tage.

Nach langjährigen Diskussionen auf nationaler und europäischer Ebene wurden im Mai 2016 durch den Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS) der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA) neue Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) für NO und NO₂ beschlossen. Damit ist Deutschland der erste Staat, der die Empfehlungen der EU-Kommission, welche wiederum auf Empfehlungen des Scientific Committee on Occupational Exposure Limits (SCOEL) basieren, gesetzlich umsetzt. Tabelle 1 stellt die bisherigen und neuen Grenzwerte gegenüber.^[TRGS900 2004; TRGS900 2016]

Tabelle 1: Arbeitsplatzgrenzwerte für Nitrosegase in Deutschland

	Stickstoffmonoxid (NO)	Stickstoffdioxid (NO ₂)
Alter AGW	25,0 ppm	5,0 ppm
Neuer AGW	2,0 ppm	0,5 ppm
Absenkung	92 %	90 %

In Kraft getreten sind diese neuen Arbeitsplatzgrenzwerte im November 2016, mit zwei Ausnahmeregelungen:

„Gilt nicht für die Bereiche konventioneller Tunnelbau und geschlossene Arbeitsbereiche Bau bis 31. Oktober 2017, gilt nicht für den Bereich Bergbau bis 31. Oktober 2021“³

Messungen im deutschen Kali- und Steinsalzbergbau zeigen beispielsweise, dass die neuen AGW zurzeit in den deutschen Betrieben nicht einzuhalten sind. In einigen Revieren übersteigt bereits die Vorbelastung der Wetter die kommenden Grenzwerte, in anderen Arbeitsbereichen wäre eine Befahrung erst nach einem Vielfachen der bisherigen Auswetterzeiten möglich.^[Triebel 2016]

In der Übergangsfrist müssen daher Konzepte und Strategien entwickelt werden, mit denen sich die neuen Grenzwerte bis zum Stichtag in 2021 einhalten lassen. Im Bereich der Fahrzeuge lässt sich die Belastung der Wetter durch Einführung neuer, emissionsarmer Motorentechnik sowie durch Umstellung einiger Fahrzeuge auf Batterie- oder Hybridbetrieb reduzieren. Änderungen an den Sprengschemata und den Sprengstoffen können die Nitrosegasemissionen durch Sprengarbeiten reduzieren. Die Erarbeitung von Konzepten zur bedarfsgerechten Bewetterung (Ventilation on Demand – VoD) kann weiterhin dazu beitragen, die Belastung der Wetter in Grubenbereichen, in denen sich Personal aufhält, zu reduzieren.^[Clausen 2017; Dicks 2017, Engler 2017]

Trotz der Vielzahl an Maßnahmen ist jedoch absehbar, dass erheblich längere Auswetterzeiten einzuhalten sind, bevor die Sprengörter nach der Zündung wieder von Personal befahren werden können. Diese sich hierdurch ergebenden Stillstandzeiten wirken sich negativ auf die Wirtschaftlichkeit der Bergwerksbetriebe aus.

Langfristig betrachtet sind nicht nur deutsche Bergbaubetriebe von den neuen Arbeitsplatzgrenzwerten betroffen, spätestens ab August 2023 gelten diese auch für den untertägigen Berg- und Tunnelbau in den verbleibenden Mitgliedsstaaten der Europäischen Union.⁴ Um auch weiterhin wirtschaftlich Bergbau in Europa betreiben zu können, muss daher eine Strategie entwickelt werden, die die Nitrosegasbelastung in den Abwetterströmen signifikant senken kann.

³ Technische Regeln für Gefahrstoffe, Arbeitsplatzgrenzwerte, TRGS 900, Version 2006/2016, Abschnitt 3, Spalte „Bemerkungen“, Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin

⁴ Richtlinie EU 2017/164 der Kommission vom 31. Januar 2017

Das Ziel dieser Arbeit ist der Entwurf eines Verfahrens, mit dessen Hilfe Nitrosegase gezielt aus den Sprengschwaden abgeschieden werden können. Dazu werden im zweiten Kapitel die Grundlagen zur Entstehung von Sprengschwaden und zu Absorptionsprozessen zum weiteren Verständnis der Arbeit dargestellt.

Im dritten Kapitel wird auf den aktuellen Umgang mit Sprengschwaden in untertägigen Grubenbetrieben eingegangen und basierend darauf Anforderungen an das zu entwickelnde Verfahren definiert.

In Kapitel vier folgt die Darstellung des Stands der Technik zum Thema der Nitrosegasabscheidung durch Bedüsungssysteme unter Tage und daraus abgeleitet der wissenschaftliche Erkenntnisgewinn durch diese Untersuchung.

Die Beschreibung der Methodik und der Konzepte für die verschiedenen Messungen erfolgt in Kapitel fünf. Hier werden neben den Versuchsaufbauten für die Absorptionsmittelauswahl und die Versuche an realen Sprengschwaden auch die Überlegungen zu den Auswahlkriterien der einzelnen Komponenten dargestellt und begründet.

Die Laborversuche zur Auswahl eines geeigneten Absorptionsmittels werden in Kapitel sechs vorgestellt. Es werden die Ergebnisse der unterschiedlichen getesteten Stoffe grafisch dargestellt und anschließend bewertet. Die Bewertung erfolgt dabei auf die einzelnen in Kapitel zwei definierten Anforderungen an das Absorptionsmittel.

Anschließend wird auf Grundlage der Bewertungsergebnisse ein Absorptionsmittel für die folgenden, im siebten Kapitel beschriebenen Versuche an realen Sprengschwaden ausgewählt. Diese Versuche dienen zur Prüfung der Übertragbarkeit der Laborergebnisse auf reale Einsatzbedingungen. Die Situation während der Versuche, die Durchführung und Ergebnisse werden grafisch präsentiert.

Die Auswertung folgt im achten Kapitel. Hier werden zunächst die Ergebnisse der Messungen, aus dem Labor und an realen Sprengschwaden, diskutiert und bewertet. Im Anschluss erfolgt die Bewertung für das entworfene Konzept in Bezug auf die Erfüllung der definierten Anforderungen. Abgeschlossen wird dieses Kapitel durch ein Fazit zur Zielerreichung.

Aufbauend auf den erreichten Ergebnissen wird anschließend in Kapitel neun ein Ausblick gegeben, welche weiteren Untersuchungen notwendig oder sinnvoll erscheinen, um praxistaugliche, die Anforderungen erfüllende Anlagen zu konstruieren. Auch werden mögliche Einsatzbereiche für derartige Systeme

Einleitung und Motivation

betrachtet. Den Abschluss der vorliegenden Arbeit bildet die Zusammenfassung in Kapitel zehn.

2 Grundlagen und Systemauswahl zur Reduzierung von Nitrosegasen aus Sprengschwaden unter Tage

Dieses Kapitel befasst sich mit den Grundlagen der für die Untersuchung relevanten Bereiche Sprengstoffe und deren Umsetzung sowie mit dem Umgang mit Sprengschwaden. Weiterhin wird eine Einführung in den Stofftransport gegeben, in einer Tiefe, wie sie für das Verständnis der vorliegenden Arbeit erforderlich ist. Basierend auf diesen Grundlagen werden Anforderungen an ein System zur Reduzierung von Nitrosegasen aus Sprengschwaden untertägiger Sprengungen dargestellt.

2.1 Sprengstoffe

Sprengstoffe sind thermodynamisch instabile, chemische Verbindungen, welche bei der Explosion in sehr kurzer Zeit hohe Energiemengen freisetzen. Unterschieden werden müssen *Primärsprengstoffe* (Initialsprengstoffe), *Sekundärsprengstoffe* und *Tertiärsprengstoffe*.^[Boileau 2009; Jendersie 1981; Wild 1977; Zhang 2016] In der Literatur ist die Namensgebung hierbei jedoch nicht immer einheitlich. So werden bei Jendersie (1981) als auch bei Boileau (2009) die Tertiärsprengstoffe aufgrund ihrer Zusammensetzung aus verschiedenen Komponenten als „Zusammengesetzte Sprengstoffe“ bzw. „High Explosives Mixtures“ bezeichnet.

Primärsprengstoffe sind Sprengstoffe, welche sich durch oberflächliche Wärmezufuhr, Schlag oder Reibung zünden lassen und detonieren. Sie können die oberflächliche Verbrennung in sehr kurzen Strecken zur Detonation umwandeln. Zu diesen Sprengstoffen zählt beispielsweise Knallquecksilber ($\text{Hg}(\text{CNO})_2$), Silberazid (AgN_3) und das häufig in elektrischen Zündern als Primärladung eingesetzte Bleiazid ($\text{Pb}(\text{N}_3)_2$).^[Zhang 2016]

Sekundärsprengstoffe sind brisante Sprengstoffe, welche grundsätzlich weniger leicht entzündlich sind als Primärsprengstoffe, jedoch zu empfindlich um sie in großen Mengen in Reinform einzusetzen. Sekundärsprengstoffe werden in Sprengkapseln als Sekundärladung eingesetzt, gezündet durch die Primärladung. Sie bestehen hauptsächlich aus den chemischen Elementen Wasserstoff (H), Kohlenstoff (C), Stickstoff (N) und Sauerstoff (O). Dabei ist der oxidierende Sauerstoff in der Regel über eine Nitrogruppe ($\text{R}-\text{NO}_2$) schwach mit Stickstoff verbunden. Die zur Verbrennung notwendigen Reduktionsmittel (Kohlenstoff und Wasserstoff) sind ebenfalls im Sprengstoffmolekül bereits vor-

handen. Daher stammt die teilweise genutzte deutsche Bezeichnung „Einheitliche Sprengstoffe“. Sekundärsprengstoffe können ebenfalls eine oberflächliche Verbrennung zur Detonation umwandeln, benötigen dafür jedoch größere Stoffmengen. Gängige Sekundärsprengstoffe sind beispielsweise Nitroglyzerin, Nitroglykol, Nitropenta (PETN) oder Trinitrotoluol (TNT).^[Zhang 2016] Nitroglyzerin sowie Nitroglykol liegen bei Umgebungsbedingungen flüssig vor und werden auch als Sprengöl bezeichnet.^[Heinze 1993; Jendersie 1981]

Tertiärsprengstoffe, oder auch zusammengesetzte Sprengstoffe, können in verschiedenen Formen vorliegen. Grundsätzlich muss unterschieden werden, ob der Sprengstoff aus einem Sekundärsprengstoff besteht, der durch die Zugabe von Stabilisatoren handhabungssicher wird, oder ob eine Mischung eines Oxidationsmittels und eines Brennstoffs vorliegt. Ein Beispiel für den ersten Fall sind patronierte, gelatinöse Gesteinssprengstoffe. Diese werden aus Sprengelatine (durch Zusatz von Kollodiumwolle geliertes Sprengöl) sowie weiteren Zusätzen zur Erhöhung des Schwadenvolumens und der Handhabungssicherheit hergestellt.^[Boileau 2009; DIN 20163; Jendersie 1981; Lange 1924]

Ein Beispiel der Mischsprengstoffe aus Oxidationsmittel und Brennstoff ist die Gruppe der ANC-Sprengstoffe. Diese im zivilen Bereich verbreiteten Sprengstoffe bestehen aus einer Mischung von **Ammoniumnitrat** und Kohlenstoff (**C**) als Brennstoff. Diese Sprengstoffe können in Form von Prills oder als Wasser-in-Öl Emulsion vorliegen. Bei den prillförmigen ANC-Sprengstoffen handelt es sich in der Regel um ANFO, dabei steht das Akronym für **Ammonium Nitrate and Fuel Oil** und beschreibt die Zusammensetzung. Der Sauerstoff ist über das Nitration im Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) gebunden, das Heizöl dient als Brennstoff (flüssiges Kohlenwasserstoffgemisch).^[Boileau 2009; Zhang 2016] Bei den Emulsionssprengstoffen liegt das Nitrat, zumeist eine Mischung aus Ammonium- und Natriumnitrat, in Form einer übersättigten, wässrigen Lösung vor. Durch Zugabe von Emulgatoren bildet sich eine stabile Emulsion in Öl, welche durch das hinzugeben von Gasbläschen oder Glas-Mikrohohlkugeln zu einem Sprengstoff wird.^[Alymova 1994; Biessinski 2019; De Souza 1991; Zhang 2016]

Eine weitere Variante zur Bereitstellung des Sauerstoffs in Mischsprengstoffen ist der Einsatz von Chloraten, da das Chloration (ClO_3^-) bereits unter geringer Energieeinwirkung Sauerstoff abgibt.^[Neumüller 1983] Chloratsprengstoffe wurden in der Vergangenheit im Kali- und Steinsalzbergbau eingesetzt, finden heute im zivilen Bereich jedoch keine Anwendung mehr. ^[Boileau 2009; Lange 1924]

Neben dieser Variante der Einteilung ist in der Literatur häufig ebenfalls eine Einteilung von Sprengstoffen basierend auf deren Einsatzgebiet und Beschaffenheit zu finden. Abbildung 1 zeigt diese Art der Einteilung in Anlehnung an die DIN 20163 und DIN 20164-1. Dabei handelt es sich bei allen erwähnten Sprengstoffen unter den Kategorien „Gesteinssprengstoffe“ und „Wettersprengstoffe“ ausschließlich um Tertiärsprengstoffe. In die Kategorie „Sprengstoffe für sonstige Zwecke“ fallen zum Teil auch Sekundärsprengstoffe, insbesondere die Booster zum Verstärken von Sprengladungen. Primärsprengstoffe werden in der DIN 20163 als „Zündstoffe“ beschrieben.

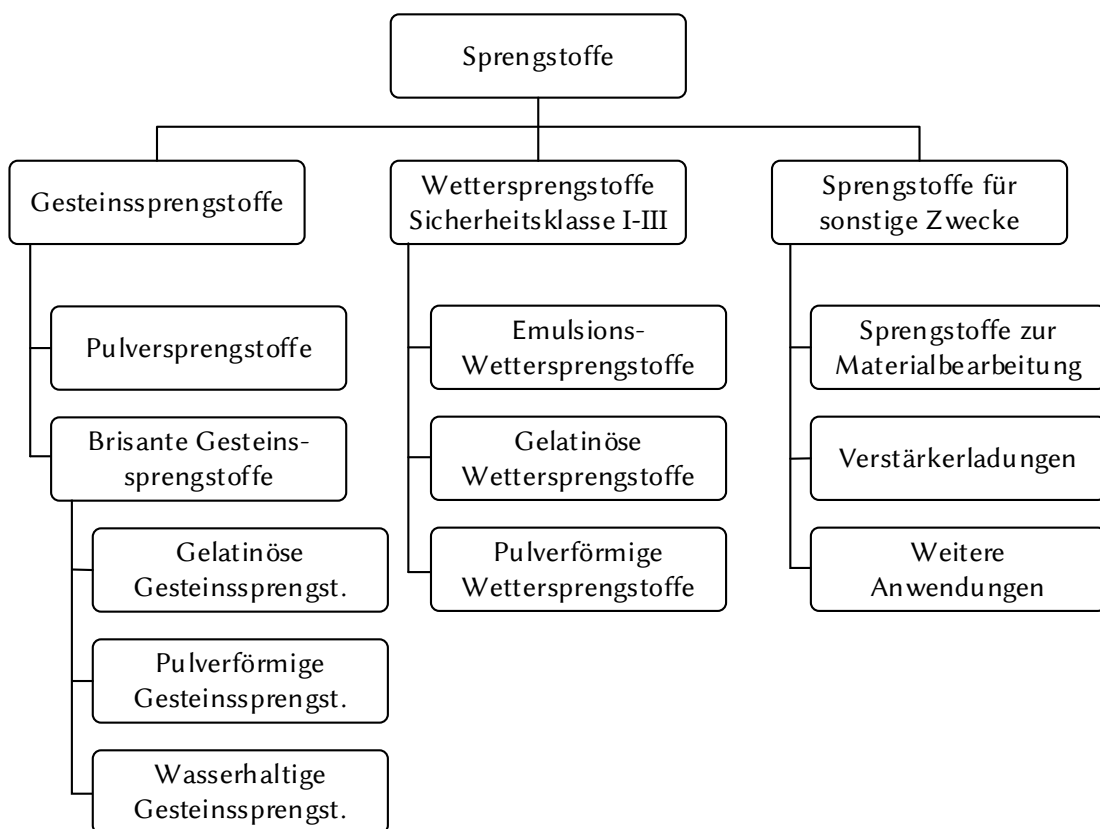


Abbildung 1: Einteilung der Sprengstoffe nach DIN 20163 und DIN 20164-1

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen wurden mit Schwaden von festen ANC-Sprengstoffen (pulverförmiger Gesteinssprengstoff) und gelatinösen Wettersprengstoffen durchgeführt.

2.1.1 Sprengstoffkenngößen und Begriffsdefinitionen

In diesem Unterkapitel werden die wichtigsten sprengstoffbezogenen Begriffe und Kenngrößen vorgestellt und erläutert.

2.1.1.1 Brisanz

Die Brisanz ist ein Maß, um die zertrümmernde Wirkung eines Sprengstoffs auf die unmittelbare Umgebung zu beschreiben. H. Kast (1921) formulierte diese als:

$$B = \frac{E}{t} \cdot d \quad (1)$$

mit:

B = Brisanz

E = freigesetzte Energiemenge in Kalorien

t = Dauer der Energiefreisetzung (\approx Ladesäulenlänge / Detonationsgeschwindigkeit)

d = Ladedichte

Gemessen werden kann die Brisanz über die Stauchprobe nach Kast oder nach Heß (Stauchung eines Bleizylinders; Zündung des Sprengstoffs auf dem Zylinder) oder durch die Weitung eines Bleiblocks (Bleiblockausbauchung nach Trauzl), in dessen Mitte eine Sprengstoffprobe gezündet wird.^[DIN 20163; Falbe 1997; Hofmann 1918; Kast 1921; Meyer 1985; Wild 1977]

2.1.1.2 Deflagration

Die Deflagration ist die Umsetzungsreaktion eines Explosivstoffs, welche sich mit einer Geschwindigkeit unterhalb der Schallgeschwindigkeit in diesem Stoff fortsetzt, jedoch keinen Umgebungssauerstoff benötigt. Die Reaktion pflanzt sich dabei durch die freiwerdende Reaktionswärme der exothermen Zersetzung fort. Die entstehenden Zersetzungsprodukte (Schwaden) breiten sich bei der Deflagration entgegen der Fortpflanzungsrichtung aus. Dabei erreichen diese in der Regel Geschwindigkeiten, die oberhalb der Schallgeschwindigkeit der Luft liegen.^[Brown 1967; DIN 20163; Köhler 2008]

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Deflagration liegt im Bereich von 1 mm/s bis zu 1.000 m/s. Dabei wird ein maximaler Gasdruck von etwa 10^3 MPa über eine Zeitspanne von 10^{-3} bis 1 Sekunde erreicht.^[Heinze 1993]

2.1.1.3 Detonation

Die Detonation ist die Umsetzungsreaktion eines Explosivstoffs, welche sich mit einer Geschwindigkeit oberhalb der Schallgeschwindigkeit des Explosivstoffs fortsetzt. Dabei pflanzt sich die Zersetzung nicht durch die Flammfront fort, sondern durch den Detonationsdruckstoß. Der Stoßvorgang

der Detonationsfront verdichtet den Sprengstoff und zerlegt die Moleküle dabei in Radikale, welche in einer schmalen Detonationszone exotherm zu den Reaktionsprodukten reagieren. Diese Reaktion wiederum liefert die Energie zur Aufrechterhaltung der Stoßwelle, und damit des Detonationsvorgangs. Aus diesem Grund wird bei der Beschreibung des Detonationsablaufs von der *Hydrodynamisch-thermodynamischen Detonationstheorie* gesprochen. Die hierbei entstehenden Schwaden folgen dabei, mit einer zweiten Druckwelle, der Detonationsrichtung.^[Brown 1967; DIN 20163; Heinze 1993; Köhler 2008]

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Detonation liegt im Bereich von 1.000 m/s bis zu 10.000 m/s. Der Detonationsdruck von maximal $2 \cdot 10^4$ MPa wird dabei für einen Zeitraum von etwa 10^{-6} s erreicht, die folgende Druckwelle der Schwaden erreicht maximal 10^3 MPa über eine Zeitspanne von 10^{-3} bis 1 Sekunde.^[Heinze 1993, Jendersie 1981; Zhang 2016]

2.1.1.4 Einschluss

Als Einschluss wird das unmittelbar die Sprengladung umschließende Material in der Zündsituation bezeichnet. Bei Gesteinssprengungen ist dies das umgebende Gestein des Sprengbohrlochs, bei Versuchssprengungen in Prüfkammern ein den Sprengstoff einschließendes Rohr.^[DIN 20163; Köhler 2008]

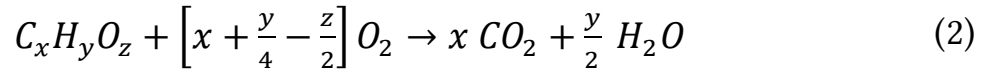
2.1.1.5 Ladedichte

Der Begriff der Ladedichte beschreibt das Verhältnis der eingebrachten Sprengstoffmasse zum entsprechenden Explosionsraum, beispielsweise dem Sprengbohrlochvolumen.^[Köhler 2008]

2.1.1.6 Sauerstoffbilanz

Die Sauerstoffbilanz (OB, engl: Oxygen balance) gibt an, in welchem Verhältnis der chemisch gebundene Sauerstoff in einem Sprengstoff zum Brennstoffanteil (Kohlenstoff und Wasserstoff) steht. Angegeben wird die Sauerstoffbilanz in Prozent [%] des für die vollständige, ideale Umsetzung benötigten Sauerstoffs. Wird bei der Sprengstoffumsetzung, nach vollständiger Oxidation der Brennstoffe zu CO_2 und H_2O , Sauerstoff frei, verfügt der Sprengstoff über eine positive Sauerstoffbilanz. Ist der im Sprengstoff gebundene Sauerstoff nicht ausreichend für eine vollständige Oxidation handelt es sich um einen Sprengstoff mit negativer Sauerstoffbilanz. Eine ausgeglichene Sauerstoffbilanz (100 %) liegt vor, wenn der gebundene Sauerstoff

stöchiometrisch exakt für eine vollständige Oxidation des Brennstoffs ausreicht.^[DIN 20163; Jendersie 1981; Köhler 2008; Wild 1977] Berechnet wird die Sauerstoffbilanz nach der Umsetzungsreaktion:^[UNECE 2017]



Über den auf die Molekülmasse bezogenen Anteil des Sauerstoffs im Sprengstoff kann die Sauerstoffbilanz über folgende Formel bestimmt werden:
^[Cooper 1996; UNECE 2017]

$$OB [\%] = 100 \cdot \frac{\text{Atommasse Sauerstoff}}{\text{Molekülmasse Sprengstoff}} \cdot (z - 2x - 0,5y) \quad (3)$$

Durch das Einsetzen der Atommasse von Sauerstoff (16 u) vereinfacht sich die Formel zu:

$$OB [\%] = \frac{1600}{\text{Molekülmasse Sprengstoff}} \cdot (z - 2x - 0,5y) \quad (4)$$

Dabei wird die Molekülmasse eines Sprengstoffs mit der chemischen Zusammensetzung $C_x H_y N_w O_z$ bestimmt über die Atommassen der Komponenten:^[Cooper 1996]

$$\begin{aligned} \text{Molekülmasse Sprengstoff} \\ = 12,010 \cdot x + 1,008 \cdot y + 14,008 \cdot w + 16,000 \cdot z \end{aligned} \quad (5)$$

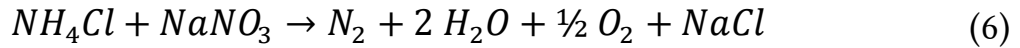
2.1.1.7 Schwadenvolumen

Das Schwadenvolumen ist das Volumen an Sprengschwaden, welches sich pro Kilogramm Sprengstoff bei der Detonation bildet, bezogen auf Normalbedingungen. Entstehendes Wasser wird als Dampfvolumen berücksichtigt.^[DIN 20163; Wild 1977]

2.1.1.8 Wettersprengstoff

Wettersprengstoffe sind Sprengstoffe, welche sehr kurzlebige und schwache Detonationsflammen erzeugen. Dadurch sind diese nicht in der Lage, bei ihrer Detonation Kohlenstaub-Luft Gemische und explosive Gase bis zu

einer definierten Grenzkonzentration zu zünden. Diese Eigenschaft erlaubt den Einsatz in Kohlebergwerken und anderen Bergwerken mit methanhaltigen Wettern (Schlagwetter). Erreicht wird dies durch den Zusatz von inversen Salzpaaren zum Sprengstoff, beispielsweise Ammoniumchlorid und Natriumnitrat:[Meyer 1985]



Diese Reaktion senkt die freiwerdende Energiemenge bei der Detonation, da zur Bildung des Natriumchlorids Energie benötigt wird, außerdem entsteht dabei ein feiner NaCl-Salznebel zum Flammenabbruch. Wettersprengstoffe werden in unterschiedliche Sicherheitsklassen eingestuft, welche die zugelassenen Einsatzbedingungen definieren in Abhängigkeit des Methangehalts der Wetter und des Vorhandenseins von Kohle. In Deutschland gibt es die Klassen I bis III für die Wettersprengstoffe, die Einteilung ist jedoch weltweit unterschiedlich. Grundsätzlich gilt, je höher die Sicherheitsklasse, desto höher der Schutz vor Schlagwetterzündung und desto geringer die freigesetzte Energiemenge und damit die Sprengwirkung des Sprengstoffs. Daher können Wettersprengstoffe auch dort eingesetzt werden, wo Sprengstoffe mit reduzierter Sprengleistung benötigt werden.[Dick 1983; Heinze 1993; Meyer 1985]

2.1.2 Sprengstoffumsetzung

Die Umsetzung von Sprengstoffen ist chemisch gesehen eine Redoxreaktion. Wird ein Sprengstoff mit ausgeglichener Sauerstoffbilanz gezündet, so sollten sich aus den Elementen des Sprengstoffes (H, C, N und O) ausschließlich CO_2 , H_2O und N_2 bilden, da diese über die niedrigsten Standardbildungsenthalpien aller möglichen Produkte verfügen. Dabei ist es unerheblich, ob es sich bei dem Umsetzungsprozess um eine Deflagration oder eine Detonation handelt. [Garcia 1986 & 1989; Maurer 1963; Meyer 1985]

Wird ein Sprengstoff mit positiver Sauerstoffbilanz gezündet, so wird nach dieser Theorie zusätzlich molekularer Sauerstoff (O_2) frei. Ist hingegen nicht ausreichend Sauerstoff vorhanden für die Oxidation des Brennstoffs (negative Sauerstoffbilanz), so wird der Kohlenstoff teilweise nur einfach oxidiert zu CO , außerdem bildet sich elementarer Kohlenstoff (C) sowie Wasserstoffgas (H_2).[Köhler 2008]

Im Gegensatz zu diesen theoretischen, idealen Reaktionen entstehen jedoch bei der Umsetzung von Sprengstoffen zusätzlich Nitrosegase, da ein Teil des Stickstoffs mit dem Sauerstoff reagiert, insbesondere bei Sprengstoffen mit positiver Sauerstoffbilanz. Weiterhin bildet sich ebenfalls Kohlenstoffmonoxid, wenn auch in geringeren Mengen als bei Sprengstoffen mit einer negativen Sauerstoffbilanz. Umgekehrt wird auch bei der Umsetzung von Sprengstoffen mit negativer Sauerstoffbilanz eine geringe Menge an Nitrosegasen gebildet. Der Zusammenhang von Sauerstoffbilanz und Schwadenzusammensetzung kann anschaulich am Beispiel von ANFO dargestellt werden. Bei diesem Sprengstoff lässt sich die Sauerstoffbilanz direkt durch das Mischungsverhältnis des Sauerstoffträgers Ammoniumnitrat mit dem Brennstoff (Heizöl) variieren.

Abbildung 2 stellt die Volumina an Kohlenstoffmonoxid und Nitrosegasen in den Schwaden pro Kilogramm umgesetzten Sprengstoffs dar, in Abhängigkeit vom Brennstoffgehalt. Bei einem Anteil von etwa 5,5 bis 5,7 Gew.-% liegt ein stöchiometrisches Mischungsverhältnis vor,⁵ bei höherem Brennstoffanteil ist die Sauerstoffbilanz negativ, bei geringerem Anteil positiv.[Brochu 2010; Farnfield 2004; Lopez Jimeno 1995]

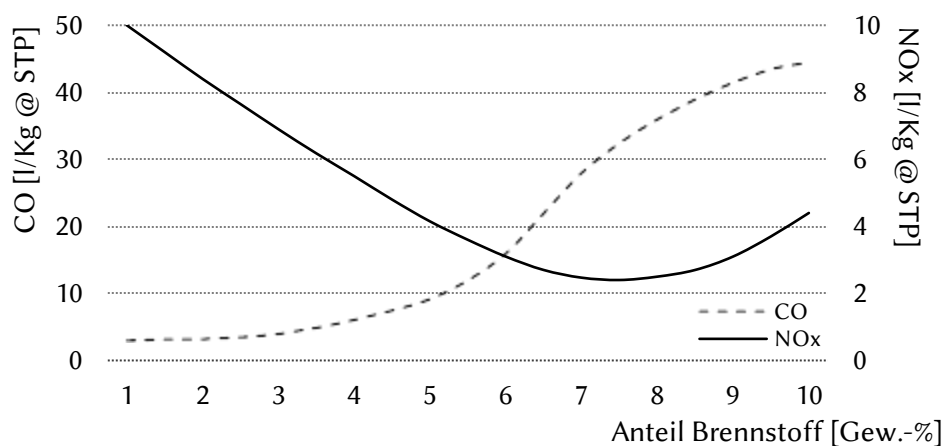


Abbildung 2: CO- und NO_x-Schwadenvolumina unter Normalbedingungen [STP] von ANFO-Sprengstoff in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses unter konstanten Testbedingungen mit Einschluss im Stahlrohr. Qualitative Darstellung nach Rowland & Mainiero (2000)

⁵ In Abhängigkeit der Quelle:

Brochu (2010): 5,5 Gew.-% *Fuel Oil*; Farnfield (2004): 5,6 Gew.-% *Diesel*; Lopez Jimeno (1995): 5,7 Gew.-% *Fuel Oil*. Brochu (2010) gibt als einzige Quelle eine detaillierte Angabe zur chemischen Zusammensetzung des für die Berechnung verwendeten Heizöls (Fuel Oil No. 2; CAS-Nummer 68476-30-2)

Weiterhin ist anzumerken, dass bei ausgeglichener Sauerstoffbilanz die maximal mögliche Energiemenge freigesetzt wird. Bei positiver oder negativer Sauerstoffbilanz wird aufgrund der vermehrten Bildung von Nitrosegasen beziehungsweise Kohlenstoffmonoxid weniger Energie freigesetzt, was zu einer Verminderung der Sprengleistung führt.^[Dick 1983]

Neben den bereits diskutierten Reaktionsprodukten entstehen bei der Umsetzung von Sprengstoffen eine Vielzahl weiterer Verbindungen, welche sich in geringen Konzentrationen, zum Teil im Bereich von ppb, in den Sprengschwaden befinden. Dazu zählen, unter anderem, Ammoniak (NH_3), Schwefelwasserstoff (H_2S), Schwefeldioxid (SO_2), Methan (CH_4), Ethan (C_2H_6), weitere Alkane, Chlorwasserstoff (HCl) sowie diverse flüchtige organische Verbindungen (VOC).^[Abata 1982; Bauer 2009; Brochu 2010; Garcia 1986 & 1989; Kiesel 1996; Mainiero 1997] In Abbildung 3 wird die Sprengstoffumsetzung schematisch vereinfacht dargestellt.

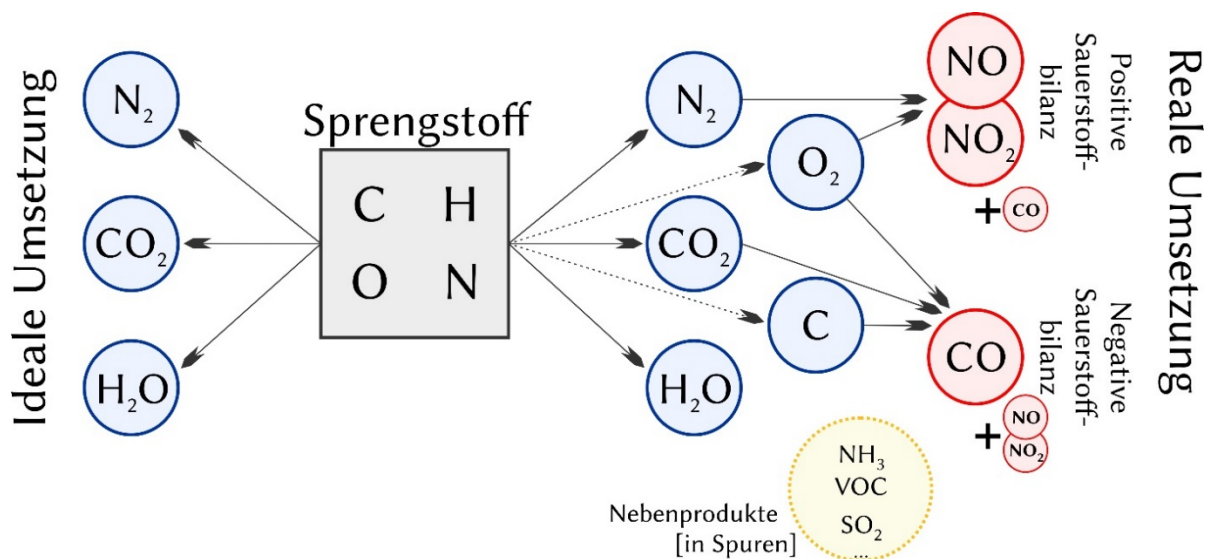


Abbildung 3: Vereinfachte Darstellung der Sprengstoffumsetzung

Welche Stoffe, neben den Hauptprodukten, bei der Umsetzung eines Sprengstoffs in welchen Mengen entstehen, ist zum einen abhängig vom eingesetzten Sprengstoff selbst. Bei einer Änderung der chemischen Zusammensetzung des Edukts ändern sich ebenfalls die Konzentrationsverhältnisse der Reaktionsprodukte in den Sprengschwaden.^[Abata 1982; Garcia 1989; Schwarz 2016; Triebel 2016; Zawadzka-Malota 2015; Zimmermann 2000]

Jedoch kann sich die Zusammensetzung eines Sprengstoffs auch durch unbeabsichtigtes, und damit meistens unbewusstes, Beimischen von weiteren

Stoffen verändern. Unbeabsichtigt passiert dies beispielsweise durch Wasser im Bohrloch oder hohe Luftfeuchtigkeit während der Lagerung des Sprengstoffs. Auch kann sich vorhandenes Bohrklein mit dem Sprengstoff mischen und dessen Eigenschaften verändern. Für ANFO ist nachgewiesen, dass Beimischungen von Wasser zu einem Abfall der Detonationsgeschwindigkeit und einem Anstieg des NO_x -Anteils in den Schwaden führt. Diese NO_x -Erhöhung kann in Anhängigkeit des Wasseranteils bis zu 400% betragen.^[Lopez Jimeno 1995; QGN 20] Da Ammoniumnitrat ein hygroskopischer Stoff ist, der Feuchtigkeit aus der Umgebung entzieht, kann eine Lagerung in feuchter Atmosphäre bereits deutliche Einflüsse auf die Qualität des Sprengstoffs bewirken.^[Namazi 2011]

Ein Beimischen von Bohrklein zu Emulsionssprengstoffen erzeugt eine Reduzierung der Detonationsgeschwindigkeit sowie eine deutliche Erhöhung des NO_x -Anteils in den Schwaden. Dabei zeigt sich kaum ein Unterschied zwischen Beimischungen aus Kohlestücken und nicht-brennbarem Gestein. Eine Reaktion der Kohle scheint während der kurzen Detonationsdauer nicht stattzufinden.^[Sapko 2002] Diese unbeabsichtigte Vermischung tritt insbesondere bei nicht sorgfältig ausgeblasenen Bohrlöchern auf, sowie im Bohrlochtiefsten von senkrechten bzw. abfallenden Bohrlöchern. Auch Wild (1965) zeigt auf, dass „Nicht gereinigte Bohrlöcher“ bei Sprengungen mit einem patronierten, pulverförmigen Ammonit-Sprengstoff (Gesteinssprengstoff auf Basis von Ammoniumnitrat, TNT und Aluminium) Einfluss auf die Zusammensetzung der Schwaden in Bezug auf Kohlenstoffmonoxid und Stickoxide haben. Die nicht gereinigten Bohrlöcher erzeugten etwa 50 % mehr CO und 270% mehr NO_x als „gereinigte Bohrlöcher“.^[Wild 1965]

Zum anderen existiert eine Vielzahl an äußeren Einflussfaktoren auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte, welche eine deutliche Variation der Schwaden bei Verwendung desgleichen Sprengstoffs verursachen können. Eine der wesentlichen Einflussgrößen auf die Sprengschwaden ist der Einschluss des Sprengstoffs in der Zündungssituation. Wie in Kapitel 2.1.1 (ab Seite 9) gezeigt, wird der Detonationsvorgang durch die Stoßwelle bestimmt. Untersuchungen zeigen, dass bei einem schwächeren Einschluss geringere Drücke und Detonationsgeschwindigkeiten erreicht werden. Dies führt letztendlich dazu, dass die Reaktion nicht ideal abläuft und ein höherer Anteil an Produkten einer nicht-vollständigen Umsetzung entstehen. Insbesondere tritt dieser Effekt bei Tertiärsprengstoffen (zusammengesetzten Sprengstoffen), und damit den gängigen zivilen Sprengstoffen wie ANFO, auf.^[Jackson 2017] Diese sind mikroskopisch betrachtet nicht homogen, dadurch werden die Effekte der nicht-idealen

Umsetzung durch Druckschwankungen lokal verstärkt in Bereichen mit ungünstigem Mischungsverhältnis von Oxidationsmittel und Brennstoff. Untersuchungen von verschiedenen Autoren, beispielsweise Elfferding et al. (2018), Rowland & Mainiero (2000), Sapko et al. (2002) und Zimmermann & Streich (2000) zeigen, dass bei abnehmender Güte des Einschlusses insbesondere der NO_x -Anteil in den Schwaden ansteigt. Für CO kann in den genannten Untersuchungen kein direkter Zusammenhang zum Einschluss festgestellt werden. Rowland & Mainiero (2000) stellen weiterhin fest, dass der Ammoniakanteil in den Schwaden von ANFO bei stärkerem Einschluss ansteigt. Weiterhin hat die Güte des Einschlusses auch einen Effekt auf das Hüllmaterial von patronierten Sprengstoffen. Zimmermann (2000) stellt fest, dass beim Einsatz von patronierten Sprengstoffen und gutem Einschluss auch die Umsetzung des Patronenpapiers berücksichtigt werden muss. Bei schwachem Einschluss wird das Papier nicht oder nur teilweise umgesetzt.

Ebenfalls beeinflussen die Ladesäulenlänge und der Ladesäulendurchmesser die Detonationsgeschwindigkeit und damit Konzentrationsverhältnisse der Schwadenkomponenten.^[Jackson 2017; Nyberg 2015, Wild 1965] Der Effekt der Ladesäulenlänge nimmt dabei mit zunehmender Länge ab. Dies ist darauf zurückzuführen, dass dieser Einfluss hauptsächlich auf der Gasentwicklung in der Anlaufstrecke der Detonation beruht, welche unabhängig von der Gesamtlänge der Ladesäule ist.^[Elfferding 2018] Beeinflusst wird die Länge der Anlaufstrecke der Detonation jedoch durch die Zündung. Schlecht positionierte Zünder, oder nicht ausreichende Boosterladungen verlängern die Anlaufstrecke.^[QGN 20, Wild 1965] Wird bei Sprengungen ein Booster zur Initiierung genutzt, sollte der Detonationsdruck des Boosters den des Tertiärsprengstoffs etwas übersteigen um auf kurzer Distanz eine gleichmäßige Detonationsgeschwindigkeit in der Ladesäule zu erzielen.^[Mahadevan 2013]

Die obigen Darstellungen zeigen, dass neben den Eigenschaften des Sprengstoffs an sich insbesondere der Einschluss ein wesentlicher Faktor in Bezug auf die Schwadenzusammensetzung ist. Im Gegensatz zu Laboruntersuchungen mit Stahlrohreinschluss ist unter realen Einsatzbedingungen im Bergbau kein Einschluss konstanter Güte gegeben, hier hängt der Einschluss von der Art und Qualität des zu sprengenden Gebirges ab. Bei Sprengarbeiten in klüftigem Gebirge oder im Bereich von Störungen sinkt die Güte des Einschlusses, dabei variiert sie außerdem zwischen den Sprengbohrlöchern an sich sowie mit jedem Abschlag.

Aufgrund der Vielzahl der Einflussfaktoren auf die Zusammensetzung der Sprengschwaden erscheint es nicht sinnvoll, eine Übersicht zu den in der Literatur zu veröffentlichten Werten zu geben. Zudem würde die Wiedergabe der Ergebnisse einer kurzen Literaturrecherche viele Seiten füllen ohne dabei wirklich nachvollziehbare Daten zu liefern. Jedoch kann bei einem Vergleich von publizierten Messungen grundsätzlich festgestellt werden, dass von den gängigen, zivilen Sprengstoffen die Ammoniumnitrat-basierten Emulsions-sprengstoffe ohne weitere Zusätze das niedrigste Stickoxid-Schwadenvolumen aufweisen.^[De Souza 1991; Harris 2003; Nyberg 2015; Sapko 2002] Da es sich um eine Reaktion von (Ammonium)Nitrat und Öl handelt, ist zunächst eine ähnliche Schwaden-zusammensetzung wie bei festem ANFO-Sprengstoff zu erwarten.

Zimmermann (1993) führt den geringen NO_x -Anteil in den Schwaden auf die niedrigeren Temperaturen in der Detonationszone aufgrund des Wassergehalts der Emulsion zurück. Ein weiterer Einflussfaktor ist hier sicherlich auch die verhältnismäßig gute Homogenität von Brennstoff und Oxidationsmittel. Wie auf der vorherigen Seite beschrieben, führt eine lokale Inhomogenität zu erhöhter Schwadenbildung. Die Nitratlösungströpfchen in der Emulsion weisen einen typischen Durchmesser von etwa 10^{-3} mm auf, bei einer trennenden Ölschicht von 10^{-4} mm zwischen den Tröpfchen. Im Vergleich dazu bestehen die Ammoniumnitrat-Prills aus porenfreien Einzelstücken von etwa $5 \cdot 10^{-2}$ mm Durchmesser mit einem Abstand von 10^{-2} bis $2 \cdot 10^{-2}$ mm.^[Alymova 1994; Maranda 2011] Somit ist mikroskopisch gesehen eine höhere Homogenität des Emulsionssprengstoffs gegeben, wodurch es zu einem gleichmäßigeren Detonationsvorgang kommt.

Abgesehen von den dargestellten Einflüssen auf die Schwadenzusammensetzung muss weiterhin betrachtet werden, dass sich die Sprengschwaden aufgrund ihres komplexen Stoffgemischs nach der Entstehung kontinuierlich verändern. Messungen von Sapko et al. (2002) zeigen, dass bei einer Zündung von ANC-Sprengstoff unter inerter Argon-Atmosphäre kein NO_2 gebildet wird, der gleiche Sprengstoff bei identischem Versuchsaufbau unter Luft jedoch 3,4 Liter NO_2 pro Kilogramm Sprengstoff erzeugte. Dies deutet darauf hin, dass NO_2 direkt nach der eigentlichen Detonation in einer Reaktion von NO mit Luftsauerstoff gebildet wird, da die Umsetzungsreaktion selber nur mit dem im Sprengstoff gebundenen Sauerstoff stattfindet.

Die vielfältigen Einflüsse auf die Schwadenbildung durch die Spreng-situation selbst, das komplexe Stoffgemisch als Produkt der Detonation sowie

auftretende Folgereaktionen mit Stoffen aus der Umgebung und weiteren Schwadenbestandteilen führen dazu, dass keine definitive Aussage zur Zusammensetzung von Sprengschwaden eines Sprengstoffs gegeben werden kann.

2.2 Diffusion und Absorption

Der Begriff Absorption beschreibt in der Chemie die Aufnahme eines Stoffes in einen anderen Stoff, zum Beispiel von Gasen in eine wässrige Lösung. Dabei werden die Moleküle in dem Absorptionsmittel gelöst, im Gegensatz zur Adsorption, bei der sich die adsorbierten Moleküle an der Oberfläche des Adsorbens anlagern.

Zurückzuführen ist dieser Stofftransfer auf die Diffusion, ein physikalischer Prozess, welcher zur Vermischung von Stoffen an einer gemeinsamen Phasengrenze führt. Dieser Stofftransport lässt sich durch die Teilchenstromdichte J darstellen, welche durch das Erste Fick'sche Gesetz bestimmt wird:[Fick 1855; Jost 1964]

$$J = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \text{ [mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (7)$$

mit:

$D = \text{Diffusionskoeffizient [m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$

$\partial c / \partial x = \text{Konzentrationsgradient [mol} \cdot \text{m}^{-4}]$

Die Teilchenstromdichte ist proportional zum Konzentrationsgradienten, mit dem Diffusionskoeffizienten D als Proportionalitätsfaktor, dabei ist dieser eine systemspezifische Konstante, abhängig von den betrachteten Stoffen. Der Konzentrationsgradient beschreibt die Konzentrationsdifferenz über eine definierte Diffusionsstrecke.

Wird die Diffusion von Stoff A aus einem Gasgemisch in ein Lösungsmittel betrachtet, bestimmt sich der Konzentrationsgradient aus der Differenz der Konzentration von Stoff A in der Gasphase und in der Flüssigphase, außerdem von der Grenzschichtstärke. Da diese nicht messbar ist, wird sie zusammen mit der Differenz der Konzentrationen als Konzentrationsgradient ($\partial c / \partial x$) angegeben. Ist die Konzentration von Stoff A in der Gasphase sehr klein, ist folglich eine kleine Teilchenstromdichte von A in die Flüssigkeit zu erwarten. Da die Teilchenstromdichte die übertragende Teilchenzahl pro Fläche (gemeinsame Phasengrenze) angibt, hängt die übertragene Stoffmenge nicht ausschließlich

von der Teilchenstromdichte ab, sondern ebenfalls von der Fläche der gemeinsamen Phasengrenze. Dies ist bereits aus der Einheit der Teilchenstromdichte ableitbar, vgl. Formel (7). Daher kann trotz kleiner Konzentrationen, und damit kleinen Teilchenstromdichten, eine hohe Stoffmenge übertragen werden, wenn eine ausreichend große, gemeinsame Oberfläche zur Verfügung steht.

Wird dem Absorptionsmittel ein Stoff B zugesetzt welcher mit Stoff A zu Stoff C reagiert, kommt es nach der Diffusion von A in die Absorptionsmittellösung in der Phasengrenzschicht (auch: Phasengrenzfilm) zur Reaktion von Stoff A und Stoff B. Je schneller die Reaktion von Edukt A mit dem Edukt B abläuft, umso schneller wird A aus der Gasphase abgeschieden. Eine langsame Reaktion führt zu einer Anreicherung von A in der Grenzschicht, damit sinkt der Konzentrationsgradient zur Umgebung, und schließlich auch die Teilchenstromdichte in die Flüssigphase. Das Reaktionsprodukt C diffundiert anschließend aufgrund des Konzentrationsgradientens in das Innere der Flüssigphase, wohingegen neue B-Moleküle in die Grenzschicht diffundieren.^[Fitzer 1995]

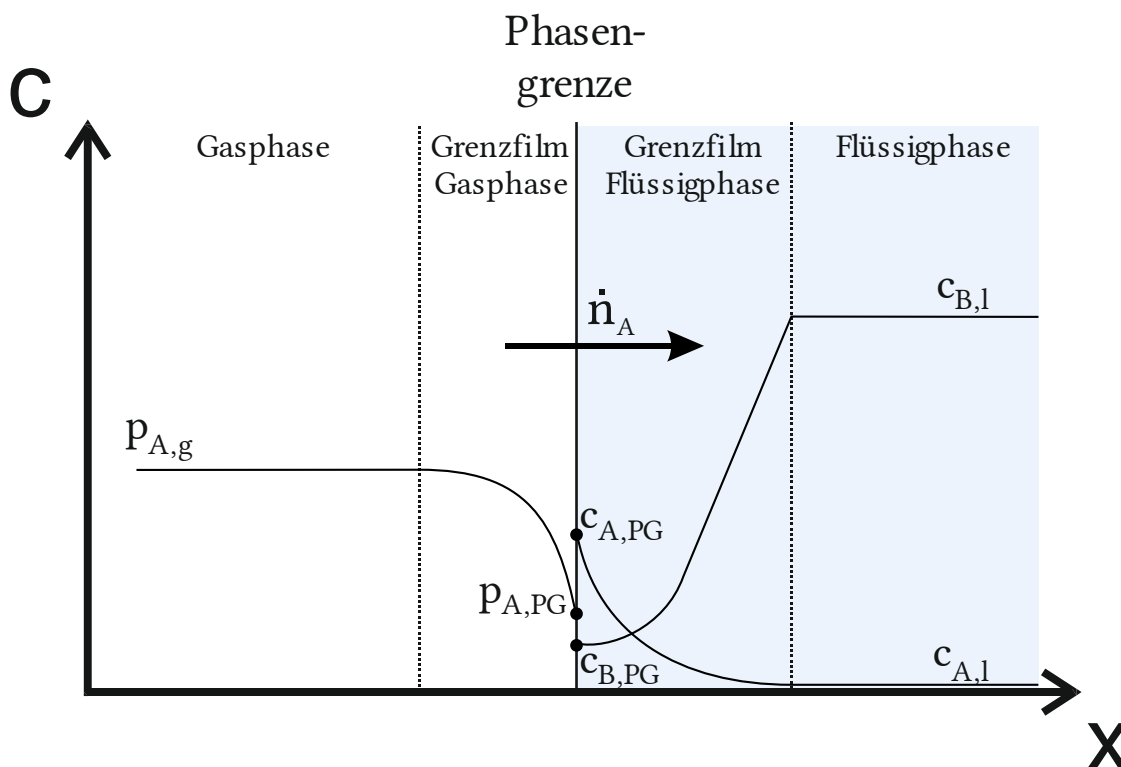


Abbildung 4: Allgemeine Darstellung der Konzentrationsverläufe an der Phasengrenze nach Fitzer et al. (1995)

Abbildung 4 (Seite 20) zeigt beispielhaft die Verläufe der Konzentration der Edukte A und B in den gas- und flüssigkeitsseitigen Phasengrenzschichten. In der Gasphase ist der Partialdruck von Komponente A (p_A) angegeben, in der Flüssigphase die Konzentrationen von A (c_A) und B (c_B). Der Index PG steht hier für die Phasengrenze, g und l für die Gas- bzw. Flüssigphase. Die Ordinate zeigt die Richtung der Konzentrationszunahme, die Abszisse die Position. Der Stoffstrom \dot{n}_A bewegt sich von der Gas- in die Flüssigphase. Das Produkt C ist in dieser Abbildung unberücksichtigt, da es an keinen weiteren Reaktionen teilnimmt.

3 Konzeptentwurf zur NO_x-Abscheidung aus Sprengschwaden

In diesem Kapitel werden aktuell umgesetzte Maßnahmen im Umgang mit Sprengschwaden aufgezeigt, darauf aufbauend Systemanforderungen für das zu entwickelnde System definiert und eine Systemauswahl getroffen.

3.1 Aktuelle Maßnahmen im Umgang mit Sprengschwaden

Im Umgang mit Sprengschwaden hat sich seit der Einführung der Sprengtechnik wenig verändert. Bis heute ist das Verdünnen und Auswettern der gasförmigen Reaktionsprodukte weltweit Stand der Technik. Dabei werden die Schwaden mit Frischwettern gemischt, wodurch die Konzentrationen der toxischen und erstickenden Bestandteile gesenkt werden. In dieser verdünnten Form folgen die Schwaden dem Abwetterstrom bis sie letztendlich das Grubengebäude verlassen. Zum Schutz der Belegschaft unter Tage muss dabei gewährleistet werden, dass das Personal keinen Konzentrationen von toxischen oder erstickenden Gasen ausgesetzt wird, die die jeweils geltenden Arbeitsplatzgrenzwerte mindestens einer der Schwadenkomponenten überschreiten. Dies kann entweder durch betriebliche Maßnahmen wie dem Räumen der Abwetterbereiche oder des gesamten Grubengebäudes bei der Sprengung, oder durch technische Maßnahmen wie der Bereitstellung von Schwadenbunkern erfolgen. Bei Schwadenbunkern handelt es sich um Kammern, welche mit Frischwettern versorgt unter geringem Überdruck stehen. Durch diese Überdrucksituation können auch bei einer Positionierung im Abwetterstrom keine Schwaden in den Bunker gelangen, so dass das Personal im inneren vor den Sprengschwaden geschützt ist. In der Regel befinden sich die Schwadenbunker in unmittelbarer Nähe der Zündstelle, so dass der Sprengbeauftragte sich nach der Zündung in den schützenden Bunker begeben kann. Sobald die Schadgaskonzentration in der Umgebung unter den zulässigen Arbeitsplatzgrenzwerten liegt, kann das Personal die Arbeit wiederaufnehmen. Diese Technik findet insbesondere im deutschen Steinkohlebergbau Verwendung, mit dessen Ende verliert sie aktuell jedoch an Bedeutung.

Durch die Absenkung der AGW für Nitrosegase, welche ab November 2021 im deutschen Bergbau gelten, ist absehbar, dass allein die Verdünnung und Auswitterung der Schadgase zu einer deutlichen Erhöhung der benötigten Auswetterzeiten führt (vgl. Kapitel 1). Dabei ist ebenfalls zu berücksichtigen, dass - erstens - das Bereitstellen größerer Frischwettervolumenströme einen

hohen Energie- und damit Kostenaufwand erfordert, und - zweitens - durch die zunehmende Größe und Komplexität der Grubengebäude die Steuerbarkeit der Wetterströme begrenzt ist.^[Dicks 2017]

Bereits in den 1960er und 70er Jahren wurden Untersuchungen zur Wirksamkeit von Wasserbedüsung in Bezug auf die Nitrosegasabscheidung durchgeführt. Wild (1965) und Graefe (1975) kamen jeweils zu dem Ergebnis, dass die im Rahmen der Staubniederschlagung eingesetzten Wassernebelwände kaum Einfluss auf den Nitrosegasgehalt der Schwaden haben. Wild (1965) schreibt dazu:

„Obwohl das Nebelwandverfahren bei seiner Einführung neben der Staubniederschlagung ausdrücklich auch zur Schwadenbekämpfung vorgesehen war, muß festgestellt werden, daß dieses Verfahren sowie alle übrigen zur Staubniederschlagung verwendeten Mittel die Schwaden-niederschlagung nicht gewährleisten. Insbesondere sind die Verfahren mit Wasser als Niederschlagsmittel nicht geeignet, da die bei der Detonation von Sprengstoffen entstehenden Gase nicht oder nur schwer in Wasser löslich sind. [...] Aus diesem Grund ist die Bekämpfung von Schießschwaden in erster Linie Aufgabe der Bewetterung, die für eine möglichst wirkungs-volle und schnelle Verdünnung der Schwaden sorgen muß“

Auch spätere, in der Bergbau-Versuchsstrecke Dortmund-Derne durchgeführte Versuche zur Wirksamkeit von Wasserbedüsung auf Sprengschwaden bestätigten diese Aussage.⁶ Eine intensive Literaturrecherche zeigt, dass es neben diesen älteren, deutschen Untersuchungen keine neueren Veröffentlichungen zur Abscheidung von Schwadenkomponenten durch Bedüsung in deutscher oder englischer Sprache zu geben scheint. Da die weltweit aktuell geltenden Grenzwerte für Nitrosegase (vgl. Tabelle 2, Seite 25) durch Bewetterung allein innerhalb von wirtschaftlich zumutbaren Zeitdauern erreicht werden können, wird vermutet, dass international bislang kein Forschungsbedarf gegeben ist.

⁶ Telefonische Mitteilung Dr. R. Zimmermann, ehemals Bergbau-Versuchsstrecke Dortmund-Derne, 10/2015

Tabelle 2: Internationale Arbeitsplatzgrenzwerte für Nitrosegase (07/2018)

Staat	NO [ppm]	NO ₂ [ppm]
Australien ^[SWA 2018]	25	3
Belgien ^[GESTIS]	25	3
Deutschland ^[TRGS 2016]	2	0,5
Finnland ^[GESTIS]	10	1
Frankreich ^[GESTIS]	25	-
Großbritannien ^[GESTIS]	25	3
Irland ^[GESTIS]	25	3
Kanada (Ontario) ^[GESTIS]	25	3
Neuseeland ^[GESTIS]	25	3
Österreich ^[GESTIS]	25	3
Schweden ^[GESTIS]	25	2
Schweiz ^[GESTIS]	25	3
Spanien ^[GESTIS]	25	3
USA ^[NIOSH 2007]	25	3

Mit den neuen europäischen Grenzwerten, insbesondere mit deren Umsetzung in Deutschland, ändert sich diese Situation. Um zukünftig die Arbeitsplatzgrenzwerte einhalten zu können sind hohe Investitionen in Forschungs- und Entwicklungsprojekte notwendig geworden. Dabei werden bislang hauptsächlich drei Ansatzpunkte Fahrzeugtechnik, Sprengstoffe und Wettertechnik betrachtet.

Im Bereich Fahrzeugtechnik Einerseits findet eine intensive Forschung zur Reduzierung der Emissionen von Dieselmotoren statt, um die Schadstoffbelastung der Wetter durch die Fahrzeuge zu reduzieren.^[Rajamani 2016] Andererseits steigt das Angebot von batterie-elektrisch getriebenen Bergbaufahrzeugen sowie Fahrzeugen mit Hybridantrieb, also einer Kombination von Elektromotor mit Batterien und Dieselmotor. Bei diesem Konzept dient der Dieselmotor zur Antrieb eines Generators. Langfristig werden emissionsfreie Fahrzeugflotten angestrebt.^[Göner 2018; Grafe 2017; Kübler 2016; Langefeld 2017]

Mit den am Markt befindlichen Emulsionssprengstoffen besteht bereits heute eine Möglichkeit zum NO_x-armen Sprengen. Aufgrund der erforderlichen Infrastruktur bedeutet die Umstellung von anderen Sprengstoffen auf Emulsionen jedoch einen hohen betrieblichen Aufwand. Um ein emissionsärmeres Sprengen unter Beibehaltung der bisherigen Infrastruktur zu ermöglichen

wurde bis Anfang 2019 an granulären ANC-Sprengstoffen mit deutlich reduzierten NO_x-Emissionen geforscht.^[Elfferding 2018; Kübler 2016] Aufgrund der komplexen Herstellungsprozesse dieser Sprengstoffe ist die Entwicklung jedoch zugunsten der Produktion von Emulsionssprengstoffen gestoppt worden.⁷

Im Bereich der Wettertechnik liegt der Fokus auf dem Konzept der bedarfsgerechten Bewetterung, diese beschäftigt sich mit der Optimierung der Wetterführung im Grubengebäude unter Berücksichtigung der Arbeitsabläufe. Dabei wird angestrebt, jeden Bereich mit exakt der Menge an Frischwettern zu versorgen, die dort benötigt werden, in Abhängigkeit der Fahrzeuge, Personen und Arbeiten vor Ort. Dadurch kann einerseits der Gesamtwetterbedarf der Grube, und damit der Energiebedarf, gesenkt werden, oder es können andererseits bei gleichbleibenden Gesamtwettermengen definierte Bereiche stärker bewettert werden.^[Black 2017; Clausen 2017; Dicks 2017; Tran-Valade 2013]

Eine direkte Behandlung der entstehenden Sprengschwaden wird in den Strategien der Bergbauunternehmen bislang nicht berücksichtigt.^[Euromines 2017] Die Sachtleben Bergbau GmbH & Co. KG setzt in der Grube Clara (Oberwolfach) eine Wasserbedüsung zur Staubbeseitigung beim Sprengen ein. Durchgeführte NO_x-Messungen des Betriebs zeigen, dass bei Nutzung der Bedüsungseinrichtung die Nitrosegaskonzentration in den Wettern reduziert wird verglichen zu Sprengungen ohne anschließende Bedüsung.⁸ Zur Bewetterung des Orts wird hierbei eine saugende Bewetterung eingesetzt, das heißt, die entstehenden Sprengschwaden werden zum Großteil direkt durch die Lutte abgeführt und gelangen nicht in die umliegenden Bereiche. Da bei der Sprengung in sehr kurzer Zeit große Gasmengen entstehen, welche nicht sofort abgeführt werden können, breitet sich jedoch ein Teil dieser Sprengschwaden trotz der saugenden Bewetterung entgegen der Hauptwetterrichtung im Grubengebäude aus. Es wird vermutet, dass die Reduzierung der Nitrosegase im Grubengebäude bei eingeschalteter Bedüsung darauf zurückzuführen ist, dass die große Menge an versprühtem Wasser von einigen hundert Litern die Bewegung der Schwaden entgegen der Wetterrichtung erschwert, so dass sich die Nitrosegase weniger ausbreiten können.

Eine im Rahmen der Untersuchungen zu dieser Arbeit auf einem Steinkohlenbergwerk durchgeführte Messung zur Wirksamkeit einer Wasserbedüsung auf die Nitrosegasabscheidung unter Tage bei blasender Bewetterung

⁷ Persönliche Mitteilung Dr. Triebel, MSW Chemie, 06/2019

⁸ Persönliche Mitteilung Hr. Kovac, Sachtleben Bergbau GmbH & Co. KG, 11/2016

vor Ort zeigte keinen Einfluss auf die Reduzierung der Nitrosegaskonzentration. Die Beschreibung sowie die Ergebnisse dieser Messung sind in Anhang 1 dargestellt.

3.2 Definition von Systemanforderungen

Kapitel 3.1 zeigt, dass aktuell bereits eine Vielzahl an Maßnahmen und Maßnahmenpaketen zur Reduzierung von Stickoxiden in untertägigen Grubengebäuden untersucht und umgesetzt werden. Dabei liegt der Fokus einerseits auf der Vermeidung von NO_x, sowohl im Bereich der Maschinentechnik als auch der Sprengstoffe, und andererseits auf optimierten Bewetterungskonzepten. Das gezielte Abscheiden von NO_x-Bestandteilen aus den Wettern wird bislang nicht durchgeführt. Ausgehend davon definiert dieses Unterkapitel die Anforderungen an ein derartiges Verfahren. Dabei werden sowohl technische als auch sicherheitsbezogene Anforderungen berücksichtigt.

3.2.1 Technische Anforderungen

Im Folgenden werden die einzuhaltenden technischen Anforderungen formuliert und erläutert. Eine Priorisierung der Anforderungen erfolgt in Unterkapitel 3.2.3 ab Seite 29.

1. *Der Einsatz des zu entwickelnden Verfahrens muss den Nitrosegasgehalt in den Sprengschwaden im Abwetterstrom messbar reduzieren.*

Der Einsatz des zu entwickelnden Verfahrens muss den Nitrosegasgehalt in den Sprengschwaden im Abwetterstrom messbar reduzieren, um die Menge auszuwetternder Stickoxide zu senken, die erforderlich ist um zukünftige Arbeitsplatzgrenzwerte einzuhalten.

Dabei wird ausschließlich die Abscheidung vorhandener Gase aus dem Abwetterstrom berücksichtigt. Eingriffe in die Sprengstoffchemie, Mobilitäts- oder Bewetterungskonzepte werden nicht berücksichtigt, dies ist nicht Thema der vorliegenden Arbeit.

2. *Die NO_x-Bestandteile der Sprengschwaden sollen durch das Verfahren dauerhaft aus den Wettern abgeschieden werden, ohne sie anschließend wieder freizugeben.*

Ein Abscheiden mit verzögerter Freisetzung senkt zunächst die Spitzenkonzentrationen, die Arbeitsplatzgrenzwerte könnten jedoch während der Freisetzungsphase wieder überschritten werden.

3. *Die durch den Einsatz des zu entwickelnden Verfahrens im regulären Betriebsablauf auftretenden Verzögerungen sollen auf die geringstmögliche Dauer reduziert werden. Im Idealfall soll keine Verzögerung auftreten.*

Das Ziel ist es, die aktuellen Auswetterzeiten auch bei Inkrafttreten der neuen AGW unter Tage einzuhalten um keine längeren Stillstände zu erreichen und somit die Wirtschaftlichkeit der Betriebe zu erhöhen. Daher soll der Betriebsablauf vor Ort durch das Verfahren auch in keinem anderen Abschnitt nachteilig beeinträchtigt werden.

4. *Das zu entwickelnde Verfahren soll flexibel an unterschiedliche Einsatzbereiche und Betriebsbedingungen anpassbar sein.*

Da Sprengungen, und damit Sprengschwaden in unterschiedlichen Situationen und Arbeitsbereichen unter Tage auftreten, soll das zu entwickelnde Verfahren flexibel an unterschiedliche Einsatzbereiche und Betriebsbedingungen anpassbar sein. Dabei ist ein Einsatz sowohl im Streckenvortrieb als auch im Abbau zu berücksichtigen. Aus diesem Grund soll von großvolumigen Bauformen von Apparaten oder Anlagen abgesehen werden.

5. *Das Verfahren ist möglichst wartungsarm zu gestalten, so dass im regulären Betrieb kein hoher Zeit- und Personalaufwand entsteht.*

Einsparungen bei den Auswetterungszeiten sollen nicht durch einen hohen Aufwand in anderen Betriebsbereichen erkauft werden.

3.2.2 Sicherheitsbezogene Anforderungen

Neben den technischen sind ebenfalls sicherheitsbezogene Anforderungen bei der Konzepterstellung zu berücksichtigen. Diese werden im Folgenden vorgestellt und ebenfalls in Kapitel 3.2.3 priorisiert.

1. *Die für das Verfahren erforderlichen Apparate und Anlagentechnik darf keine Gefahrenquelle für Personen im Umfeld der Anlage darstellen.*
2. *Eingesetzte Chemikalien sowie sonstige Betriebsstoffe dürfen die Gesundheit der Belegschaft nicht gefährden.*

Dies gilt sowohl für den Transport der Stoffe als auch während des Betriebs der Anlage.

3. *Die allgemeine Grubensicherheit darf durch das Vorhandensein und den Einsatz von Apparaten und Anlagentechnik zur Nitrosegasreduzierung nicht gefährdet werden.*
4. *Die allgemeine Grubensicherheit darf durch das Vorhandensein und den Einsatz von chemischen Substanzen zur Nitrosegasreduzierung nicht gefährdet werden.*

3.2.3 Priorisierung der Anforderungen

Die in den beiden vorhergehenden Unterkapiteln definierten Anforderungen werden zur späteren Bewertung zwei Prioritäten zugeordnet:

- 1: Muss erfüllt werden
- 2: Soll erfüllt werden

Die messbare Abscheidung von NO_x aus den Sprengschwaden ist als Ziel der Untersuchung der Priorität 1 zuzuordnen. Ebenso in diese Priorität fallen alle sicherheitsbezogenen Anforderungen. Die Vermeidung von Gefahrenquellen ist grundsätzlich bei der Einführung neuer Verfahren und Anlagen zu berücksichtigen. Im Falle von Verfahren wie dem zu entwerfenden, die speziell die Erhöhung des Arbeits- und Gesundheitsschutz unter Tage als Ziel haben, ist dies jedoch von besonderer Relevanz.

Die weiteren technischen Anforderungen fallen in die Priorität 2. Diese sollen erfüllt werden, es kann jedoch von der Erfüllung einzelner Punkte abgesehen werden, wenn diese durch Vorteile in anderen Bereichen ausgeglichen werden. Damit ergibt sich die in Tabelle 3 auf Seite 30 dargestellte Anforderungsliste an das System.

Tabelle 3: Priorisierte Systemanforderungen

Anforderung	Priorität 1	Priorität 2
1) NO _x -Reduktion aus Sprengschwaden durch Abscheidung unter Tage	x	
2) Keine verzögerte NO _x -Freisetzung		x
3) Keine Beeinflussung des Betriebsablaufs		x
4) Hohe Flexibilität und Anpassungsfähigkeit an Betriebssituationen unter Tage		x
5) Geringer Wartungsaufwand des Systems		x
6) Keine Gefährdung des Personals durch Apparate- und Anlagentechnik	x	
7) Keine Gefährdung des Personals durch verwendete Stoffe	x	
8) Keine Gefährdung der Grubensicherheit durch Apparate- und Anlagentechnik	x	
9) Keine Gefährdung der Grubensicherheit durch verwendete Stoffe	x	

3.3 Systemauswahl

Basierend auf den im vorhergehenden Kapitel definierten Anforderungen wird eine Bedüsung der Sprengschwaden mit Absorptionsmittel im freien Streckenquerschnitt ausgewählt. Aufgrund der Gegebenheiten im untertägigen Bergbau bewegen sich die Sprengschwaden in einem durch das Gebirge räumlich begrenzten Streckensystem. Durch die wettertechnische Planung des Betriebs ist der dabei genutzte Weg durch das Grubengebäude so wie die Geschwindigkeit der Schwadenfront bekannt. Auf Grundlage dieser Daten können geeignete Standorte zur Behandlung der Schwaden ausgewählt werden.

Da zur Abscheidung der Nitrosegase diese zunächst in die Absorptionsmittellösung diffundieren müssen, und sich dieser Prozess mit abnehmender Gaskonzentration verlangsamt, muss eine möglichst große gemeinsame Oberfläche zwischen dem Absorbens und den Schwaden geschaffen werden (vgl. Kapitel 2.2, Seite 19). Aus diesen Überlegungen heraus wird zur Abscheidung der Stickoxide eine Bedüsungsanlage ausgewählt, da die spezifische Oberfläche der Absorptionslösung mit sinkendem Tropfenradius ansteigt. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5 auf Seite 31 quantitativ dargestellt. Weiterhin sind Bedüsungsanlagen im Bergbau unter Tage als Stand der Technik im Rahmen der Staubbeseitigung in unterschiedlichen Arbeitsbereichen anzusehen. Dadurch handelt es sich grundsätzlich um einen gängigen Anlagentyp, dessen Montage und Wartung der Belegschaft vor Ort bekannt ist.^[Kissell 2003; Prostański 2013; Swanson 2012; Tessum 2017]

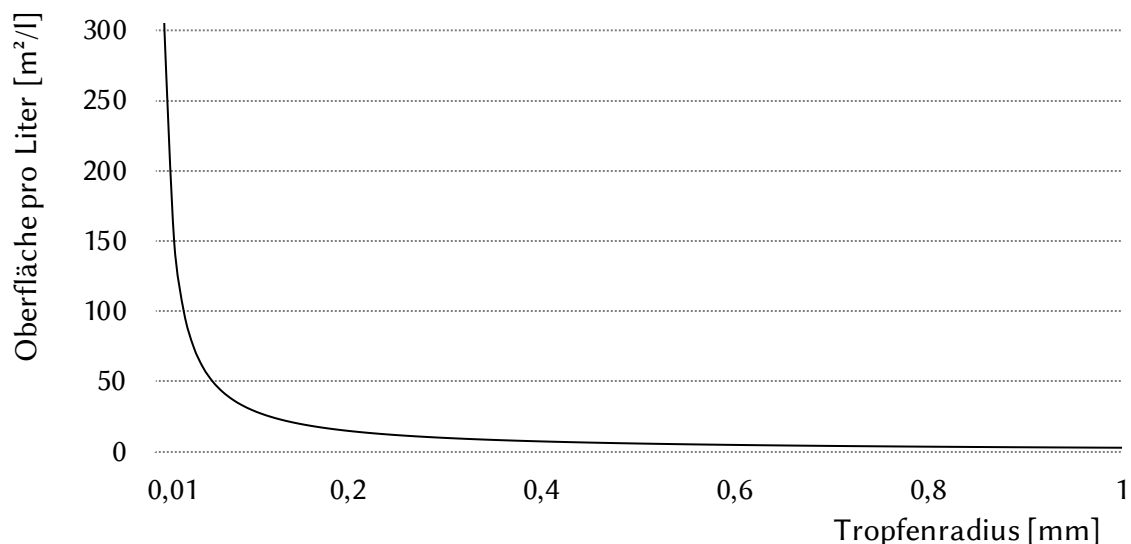


Abbildung 5: Zusammenhang Tropfenradius und spezifische Oberfläche

Somit ist eine Einrichtung zu entwerfen welche ein Absorptionsmittel im freien Querschnitt der Abwetterstrecke verdüst. Die erzeugten feinen Tröpfchen bewegen sich mit den Schwaden im Abwetterstrom, wodurch ein intensiver Kontakt zwischen Absorptionsmittel und den Schwaden erzeugt wird. Die Nitrosegase diffundieren in die Tröpfchen und reagieren mit dem Absorptionsmittel, wodurch sie aus den Wettern abgeschieden werden.

Ein Teil der Tröpfchen schlägt sich an Einbauten nieder, der andere Teil sedimentiert nach einer, von der Tropfengröße und der Wettergeschwindigkeit

abhängigen Schwebephase auf der Sohle. Zur Vermeidung von negativen Einflüssen auf den Betriebsablauf ist die Absorptionsmittelmenge so einzustellen, dass sich kein Standwasser bildet.

4 Stand der Wissenschaft und Technik

Dieses Kapitel stellt den aktuellen Forschungsstand zu den in Kapitel 3.2 (ab Seite 27) definierten Anforderungen dar. Relevante Literaturstellen werden den Anforderungen zugewiesen und in einem weiteren Schritt die Kerninhalte aufgezeigt. Abschließend erfolgt in diesem Kapitel die Darstellung des wissenschaftlichen Erkenntnisgewinns durch die hier vorliegende Untersuchung.

4.1 Darstellung relevanter Arbeiten

Für die im Verlauf der Arbeit folgende Bewertung zur Erfüllung der in Kapitel 3.2 definierten Anforderungen:

- Keine Beeinflussung des Betriebsablaufs
- Hohe Flexibilität und Anpassungsfähigkeit
- Geringer Wartungsaufwand des Systems

wird auf Erfahrungen des Autors und des Unternehmens, in dessen Bergwerk die untertägigen Versuche stattfinden, zurückgegriffen werden.

Für die verbleibenden Kriterien erfolgt die Einschätzung auf Grundlage vorliegender Literatur. Tabelle 4 (Seite 34) zeigt die Zuordnung der jeweiligen Literatur zu den definierten Anforderungen. Dabei zieht sich, dass insbesondere der Arbeits- und Gesundheitsschutz in Bezug auf die Auswirkungen von eingesetzten Apparaten und Anlagen auf das Personal in der Literatur diskutiert wird. Die Auswirkung von unter Tage eingesetzten Stoffen auf die Belegschaft findet in der Literatur weniger Berücksichtigung. Dies trifft ebenso auf die Einflüsse von Anlagen als auch Chemikalien in Bezug auf die allgemeine Grubensicherheit zu.

Anschließend an Tabelle 4 werden in Tabelle 5 (Seite 34) die für diese Arbeit relevanten Kerninhalte der genannten Literatur aufgezeigt. Dabei werden diese in Kurzform unter Berücksichtigung der wichtigsten Inhalte dargestellt.

Tabelle 4: Zuordnung von Literatur und Anforderungen

	[DGUV 1994]	[CFT 2010]	[Graefe 1975]	[ILO 2009]	[Löow 2019]	[OML 2015]	[VdTÜV 2006]	[Wild 1965]
NO _x -Reduktion aus Sprengschwaden durch Abscheidung unter Tage		x	x					x
Keine verzögerte NO _x -Freisetzung		x						
Gefährdung des Personals durch Apparate- und Anlagentechnik	x			x	x	x	x	
Gefährdung des Personals durch Chemikalien				x				
Gefährdung der Grubensicherheit durch Apparate- und Anlagentechnik				x				
Gefährdung der Grubensicherheit durch Chemikalien								

Tabelle 5: Kerninhalte der Literatur aus Tabelle 4

Quelle (Kurzzitat)	Relevante Kerninhalte
DGUV (1994) Sicherheitsregeln für Bauarbeiten unter Tage.	Regeln zum Freihalten von Zugängen zu Arbeitsplätzen; Anlagensicherheitsregeln zur Erdung leitfähiger Anlagen(komponenten), Rohr- und Schlauchleitungen unter innerem Überdruck müssen gegen äußere Belastung, knicken und abscheuern gesichert werden. Anschlüsse müssen gegen unabsichtliches Lösen gesichert werden.
[CFT 2010] Patent DE 102010012052 A1: Verfahren zur Minimierung nitroser Gase im untertägigen Berg- und Tunnelbau	Beschreibt Verfahren zur Schwadenreinigung (Staub und Nitrosegase) mittels Absaugen und Durchleiten der Schwaden durch einen Festbettadsorber oder Wäscher. Kein Bezug zum Bedüsen von Sprengschwaden in der freien Strecke.

Graefe, G. (1975): Sprengschwaden im Steinkohlenbergbau.	Beschreibt Auswettern als Stand der Technik, stellt fest, dass Wasserwand im Abwetterstrom kaum Einfluss auf Nitrosegase hat; Niederschlagung von stehenden, durch NO ₂ rötlich-braunen Schwadenwolken mit Wasser "sehr schnell"; beschreibt weiterhin Auswirkung von Sprengschwaden auf den menschlichen Organismus, sowie Einflussfaktoren zur Zusammensetzung der Sprengschwaden
[ILO 2009] Safety and health in underground coalmines.	Umfassende Kriterien zur Gefährdungsbeurteilung im untertägigen Steinkohlenbergbau. Betrachtet werden für die vorliegende Arbeit die Bereiche physikalische (Lärm, Vibrationen, Hitze und Kälte), chemische (akute und chronische Wirkung von Chemikalien, Einatmen von Stäuben und Dämpfen) und generelle Gefährdungen (fallen und ausrutschen von Personal, fallen von Gegenständen) sowie Gefährdungen durch Maschinen- und Anlagentechnik und Feuer. Zur Bewertung der Gefahren durch chemische Zusatzstoffe sind die nach GHS erstellten Sicherheitsdatenblätter heranzuziehen. Alle Anlagenbauteile sind soweit möglich nicht entflammbar zu gestalten oder entsprechend einzuhausen. Sie sind vor fallen zu sichern. Arbeiter vor Ort sind über alle neuen Anlagen zu informieren.
Löw, J. et al. (2019): Designing Ergonomic, Safe, and Attractive Mining Workplaces.	Beschreibt typische Gefahrenquellen im Bereich Gesundheitsschutz sowie häufige Unfallursachen im Bergbau unter Tage. Relevante Punkte Gesundheitsschutz: körperliche Anstrengung; relevante Unfallursachen: Maschinenversagen, Fallen und Ausrutschen von Personen.
[OML 2015] Mining Health, Safety and Prevention Review.	Generelle Darstellung von Gefährdungsfaktoren unter Tage. Hinweise für neue Technik an unter-tägigen Arbeitsplätzen: Kommunikation mit allen Personen vor Ort, offene Informationspolitik, Hinweise zu Funktionsweise, Gefährdungen und Notfallmaßnahmen mit Personen vor Ort absprechen
VdTÜV (2006): AD-2000 Regelwerk.	Regelwerk zur Auslegung von Druckbehältern und Anlagen. Grundlage zur Berechnung der Druckfestigkeit des Sprühsystems.
Wild, H.W. (1965): Entstehung und Bekämpfung von Schießschwaden unter besonderer Berücksichtigung des Steinkohlenbergbaus.	Beschreibt die Niederschlagung von Sprengschwaden im Zuge der Staubniederschlagung mittels Wasser im Nebelwandverfahren als nicht erfolgreich. Beschreibt Einflussfaktoren auf Schwadenzusammensetzung.

Der Einfluss eingebrachter Chemikalien auf die Grubensicherheit ist in keiner der Arbeiten berücksichtigt, in Zusammenhang mit Chemikalien werden in der Literatur generell nur die Auswirkungen auf Personen berücksichtigt. Da bislang keine Untersuchungen zur Abscheidung von Nitrosegasen aus Sprengschwaden durch Bedüsung mit anderen Absorptionsmitteln als Wasser vorliegen, werden weiterhin Arbeiten herangezogen, welche sich grundsätzlich mit der Abscheidung von NO_x aus Gasgemischen durch Absorption beschäftigen. Tabelle 6 zeigt die entsprechende Arbeiten in Form einer Kurzdarstellung der relevanten Kerninhalte.

Tabelle 6: Literatur zur NO_x -Abscheidung, inkl. Kerninhalten

Quelle (Kurzzitat)	Relevante Kerninhalte
Chambers, F.S.; Sherwood, T.K. (1937): Absorption of Nitrogen Dioxide by Aqueous Solutions.	Beschreibt die Absorption von NO_2 in Wasser, Natronlauge und Salpetersäure in einem geschlossenen Rührgefäß sowie Filmkolonne. NO_2 -Eingangskonzentration 2,7 - 4,9% in Filmkolonne, Abscheidung etwa 10 bis 25%. Bei hoher NaOH-Konzentration (über 10%) schlechter als bei 3% NaOH. Im Rührbehälter NO_2 -Eingangskonzentration 4,8 - 5,5%, Abscheidung etwa 20 - 51%. Bei hoher NaOH-Konzentration (>12%) schlechter als bei max. 12% NaOH.
Chang, M.B. et al. (2004): Simultaneous Removal of Nitrogen Oxide/Nitrogen Dioxide/Sulfur Dioxide from Gas Streams by Combined Plasma Scrubbing Technology.	Untersucht die Abscheidung von NO und NO_2 mit Wasser, Natriumsulfit und Natriumsulfid. Eingangskonzentration im Gasgemisch: 175 ppm NO_2 , 25 ppm NO. Ausgang: NO_2 25 ppm, NO 20 ppm nach 10 Minuten im Wäscher mit 0,1 M Natriumsulfit. Zitat: "Both Na_2SO_3 and Na_2S solutions are effective in absorbing NO_2 "
Gray, D. et al. (1972): Reaction of hydrogen peroxide with nitrogen dioxide and nitric oxide.	Beschreibt die Reaktion von NO und NO_2 mit H_2O_2 bei 25°C und Drücken von 0,1 bis 2,0 Torr (entspricht $1,3 \cdot 10^{-5}$ bis $2,7 \cdot 10^{-4}$ MPa)
Hao, R.; Zhao, Y. (2016): Macrokinetics of NO Oxidation by Vaporized H_2O_2	Untersuchung zur Reaktion von NO mit H_2O_2 zu NO_2 unter Einfluss durch UV-Strahlung. Stellt fest, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von NO zu NO_2 mit steigender H_2O_2 -Konzentration und mit steigender UV-Bestrahlungsstärke steigt. Reaktion im

Association with Ultraviolet Light.	Festbettreaktor, Temperaturen 100 bis 140 °C, NO-Eingangskonzentration 500 mg/m ³ (entspricht 400 ppm).
Liu, Y. et al. (2013): A study on mass transfer–reaction kinetics of NO absorption by using UV/H ₂ O ₂ /NaOH process.	Zeigt Reaktionsweg und -kinetik der Reaktionen im System NO, H ₂ O ₂ , NaOH und SO ₂ unter UV-Bestrahlung. NO-Eingangskonzentration 200 bis 1000 ppm. H ₂ O ₂ und NaOH haben positiven Effekt auf Abscheidung, Wirkung wird erhöht mit steigender Konzentration. SO ₂ senkt die Abscheiderate. Keine Angaben zu erzielten Reaktionen im Reingas. Versuche in Blasenkolonne.
Sun, B. et al. (2017): Absorption of Nitrogen Oxides into Sodium Hydroxide Solution in a Rotating Packed Bed with Pre-oxidation by Ozone.	Beschreibt NO _x -Gleichgewicht in Gasphase und in wässriger Lösung; weiterhin Reaktion von NO mit O ₃ und NaOH. Ohne Ozon wird bei 1000 ppm NO-Eingangskonzentration eine NO-Abscheiderate von 6% erzielt, mit Ozon bis zu 68%, da Ozon NO zu NO ₂ oxidiert, welches mit NaOH reagiert. NO-Eingangskonzentration 0-2000 ppm, T=298 K, p=0,104 MPa. Versuche in rotierendem Festbettreaktor.
Sun, Y et al. (2017): The Chemical Behaviors of Nitrogen Dioxide Absorption in Sulfite Solution.	Untersucht Abscheidung eines NO ₂ und SO ₂ -Gasgemisches in Na ₂ SO ₃ Lösung im Rührbehälter bei 325 ± 5 K und Umgebungsdruck. NO ₂ -Eingangskonzentration 260 ppm, SO ₂ 300 ppm, Gasvolumenstrom 4 l/min, Absorptionslösung 5 l. Im Rührbehälter kann NO ₂ vollständig abgeschieden werden, austretender Volumenstrom 0 ppm NO ₂ (verwendetes Messgerät hat NO ₂ -Messgenauigkeit von ± 5 ppm NO ₂). Auffällig: Austretender Gasvolumenstrom weist 3 ppm NO auf (im Eingang 0 ppm), bei einer Messgenauigkeit von ± 2 ppm.
Takeuchi, H. et al. (1977): Absorption of Nitrogen Oxides in Aqueous Sodium Sulfite and Bisulfite Solutions.	Zeigt Reaktionsweg und -kinetik der Reaktionen zur Abscheidung von NO und NO ₂ mit Na ₂ SO ₃ und NaHSO ₃ sowie den Einfluss der NO-Konzentration. NO ₂ -Abscheiderate steigt mit Na ₂ SO ₃ -Konzentration sowie mit NO ₂ -Eingangskonzentration. NO ₂ -Eingangskonzentration 20 bis 800 ppm. Reaktion von NO ₂ mit Na ₂ SO ₃ leicht temperaturabhängig. Versuche in Rührbehälter.

4.2 Wissenschaftlicher Erkenntnisgewinn

Die Betrachtung des Stands der Technik zeigt, dass eine Bedüsung von Sprengschwaden mit Absorptionsmittellösungen zur gezielten Stickoxid-Niederschlagung im freien Streckenquerschnitt im untertägigen Bergbau bislang weder untersucht noch durchgeführt wurde. Zur Staubb-niederschlagung

eingesetzte Wassernebelwände zeigen keinen Einfluss. Generelle Untersuchungen zur Abscheidung von NO_x aus Gasströmungen durch Absorptionsmittel existieren, jedoch nicht unter den gegebenen Rahmenbedingungen auf Konzentration der Gase, Verhältnis Gas/Absorbens, Druck und Temperatur. Ein positives Untersuchungsergebnis zeigt eine Möglichkeit auf, zukünftig die Wittertechnik bei der Einhaltung der Arbeitsplatzgrenzwerte zu unterstützen. Auch zeigt es eine grundsätzliche Möglichkeit auf, Nitrosegase in Gasströmungen durch das Eindüsen kleiner Absorptionsmittelmengen bei Umgebungstemperatur zu reduzieren.

5 Methodik und Konzept

Zur Untersuchung der Möglichkeit zur Abscheidung von Nitrosegasen aus Sprengschwaden durch Bedüsung wird zunächst eine Labormesszelle errichtet. In dieser werden unterschiedliche Absorptionsmittel getestet, um ein geeignetes Mittel für die nachfolgenden Versuche an realen Sprengschwaden auszuwählen. Anschließend wird das ausgewählte Absorbens an Versuchen mit realen Sprengschwaden getestet, um die Übertragbarkeit der Ergebnisse ermitteln zu können. Zunächst werden dazu Versuche auf dem Testgelände eines Sprengstoffherstellers und schließlich in-situ im Streckenvortrieb auf einem Steinkohlenbergwerk durchgeführt. Das Ziel dieser Messungen ist es, festzustellen, ob die Abscheidung auch in Anwesenheit der weiteren Schwadenbestandteile realisierbar ist. Dieses Kapitel beschreibt das Konzept und die Funktionsweise der verwendeten Labormesszelle, die Auswahl der Messtechnik sowie die Versuchsaufbauten für die Messungen an realen Sprengschwaden.

5.1 Konzeption und Aufbau der Messzelle

Der Zweck der Messzelle besteht darin, ein sprengschwadenähnliches Prüfgas mit unterschiedlichen Absorptionsmitteln bedüsen zu können, wobei kontinuierlich die NO-, NO₂- und CO-Konzentrationen aufgezeichnet werden. Die würfelförmige, aus Polymethylmethacrylat (PMMA; Acrylglas) gefertigte Messzelle mit einer Kanteninnenlänge von 600 mm verfügt über einen Gas-einlass sowie austauschbare Düsen im Deckel, ein seitliches Auslassventil und Zugänge für die Messgeräte zur Aufzeichnung und Überwachung der Konzentrationen von CO, NO, NO₂ sowie Sauerstoff (O₂) während der Versuche. Weiterhin befindet sich im Inneren der Messzelle ein Lüfter, um eine homogene Verteilung der Gase zu gewährleisten. Über einen Anschluss im Boden der Zelle kann am Boden stehende Absorptionslösung abgepumpt werden. Abbildung 6 (Seite 40) stellt den Aufbau der Anlage als Fließbild dar, die verwendeten Symbole und Kennzeichnungen der Messstellen richten sich nach der Norm EN 62424.⁹ Eine Kurzerläuterung zur Bedeutung der verwendeten Buchstaben ist im Anhang 2 gegeben.

⁹ DIN EN 62424:2017-12, Darstellung von Aufgaben der Prozessleittechnik

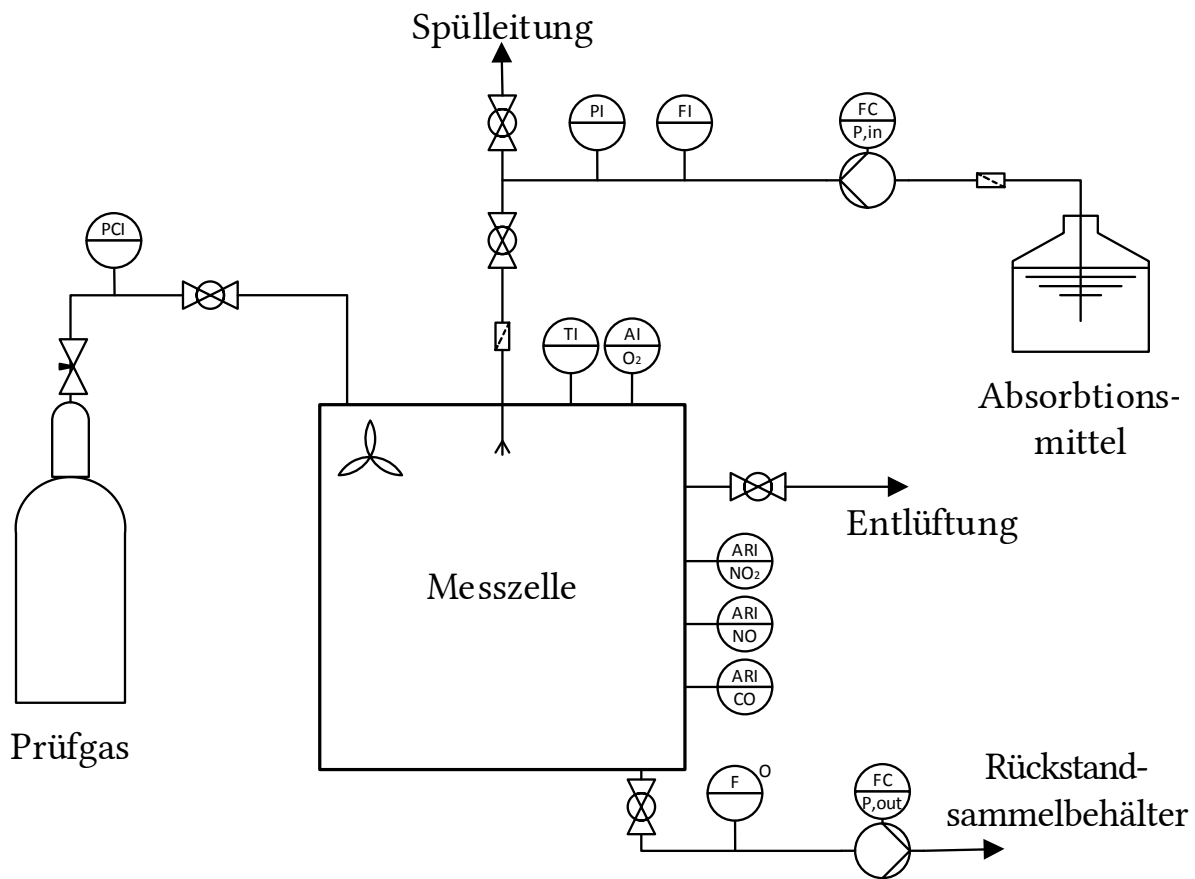


Abbildung 6: R&I-Fließbild der Messzelle

In Abbildung 7 (Seite 41) ist die Laboranlage in aufgebautem Zustand zu sehen. Die Pumpen des Bedüsungssystems sowie des Ablaufs sind außerhalb des Bildausschnitts. Oben links in der Messzelle ist der Lüfter erkennbar, welcher eine homogene Verteilung des Prüfgases in der Zelle gewährleistet. Da dieser während der Versuche dem Sprühnebel ausgesetzt ist, handelt es sich um einen gekapselten, im Außenbereich einsetzbaren Lüfter. Der Deckel der Messzelle ist abnehmbar, so dass die Reinigung und Trocknung nach den Versuchen über eine große Öffnung erfolgen kann.

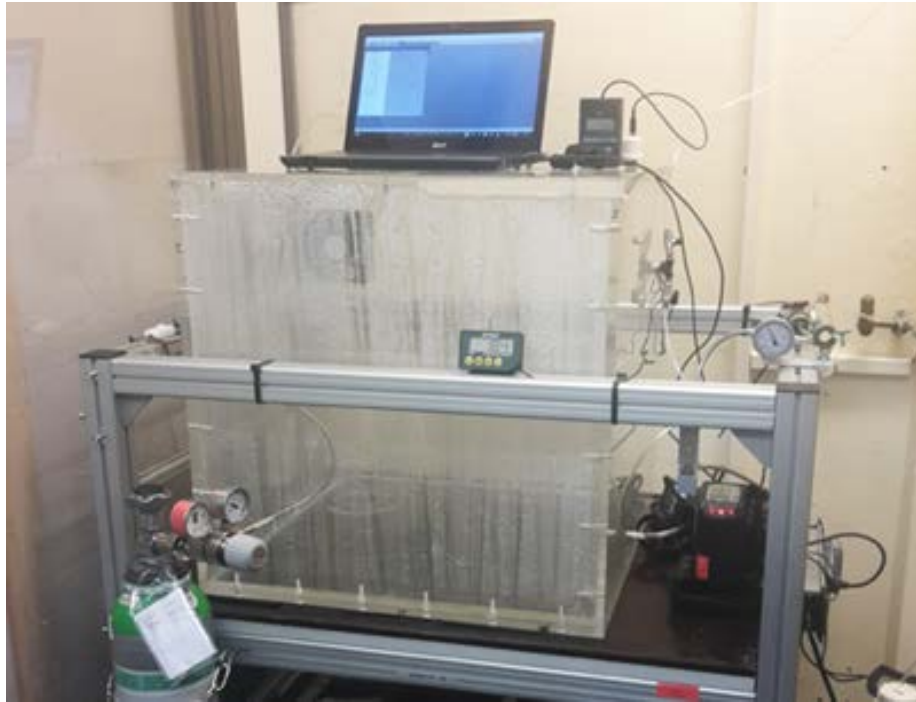


Abbildung 7: Aufgebaute Laboranlage

Im Gegensatz zu den Versuchen an realen Sprengschwaden, bei denen eine Bedüsung im bewegten Schwadenstrom stattfindet, werden die Laborversuche in einem geschlossenen Raum vorgenommen. Die Laborversuche dienen ausschließlich dem Zweck zu untersuchen, welche Absorptionsmittel bei Kontakt des Gases mit dem verdüsten Absorbens den NO_x -Gehalt im Gas reduzieren. Es handelt sich nicht um eine labormaßstäbliche Version der späteren Versuche an realen Sprengschwaden. Hingegen ist der auftretende Reaktionsweg bei den Laborversuchen und den späteren in-situ Versuchen identisch: Die Nitrosegase lösen sich in den verdüsten Tröpfchen, welche in der umgebenden Gasphase schweben, und reagieren in der Flüssigphase mit dem Absorptionsmittel. Für die Reaktion an sich ist es unerheblich, ob sich die Gasphase dabei mit den schwebenden Tröpfchen örtlich bewegt oder sich in einem umschlossenen Raum befindet.

5.1.1 Bedüsungssystem

Die Absorptionslösung wird mittels Membranpumpe aus einem Vorlagebehälter gepumpt, der Sprühdruck ist über einen im Pumpenkopf integrierten Bypass frei einstellbar im Bereich von 0,6 MPa bis 1,7 MPa bei einem maximalen Volumenstrom von 1,5 l/min. Hinter der Pumpe folgt eine Druck- und Volumenstrommessung, bevor das Absorptionsmittel über einen Feinfilter zur Düse gelangt. Für die Versuche stehen zwei unterschiedliche Düsen der Firma M.R.S.

zur Verfügung. Es handelt sich dabei jeweils um Vollkegel-Nebeldüsen mit 0,3 mm Bohrung und 85° Sprühwinkel sowie 0,5 mm Bohrung und 95° Sprühwinkel (Abbildung 8).



Abbildung 8: Die verwendeten 0,3 mm und 0,5 mm Düsen¹⁰

In Tabelle 7 (Seite 43) werden die entsprechenden Volumenströme und Angaben zu den Tröpfchenspektren dargestellt. Die Messung erfolgt bei 20°C mit Wasser. Zur Messung der Tröpfchenspektren wird ein HELOS VARIO- KF (Sympatec GmbH) eingesetzt, welches die Partikelgrößenverteilung nach dem Prinzip der Laserbeugung nach ISO 13320 bestimmt¹¹. Es wurden pro Düsen/Druck-Kombination drei Messungen durchgeführt. Zur Messung der Volumenströme wurde das versprühte Wasser über 60 s in einem 100 ml Messzylinder mit einer Skalengenauigkeit von $\pm 0,4$ ml aufgefangen. Es sind drei Messungen pro Düse und Sprühdruck durchgeführt worden. Die Ergebnisse der drei Messungen waren stets identisch. Die Messungen der Tröpfchenspektren in 0,25 m Abstand von der Düse zeigten ebenfalls nahezu identische Ergebnisse bei den drei durchgeführten Messungen für jede Druck-/ Düsenkombination. Im Anhang 3 ist eine statistische Auswertung des Druck-/ Volumenstromverhältnisses der verwendeten Düsentypen gegeben.

¹⁰ Micro Rain Systems, www.mrs-shop.com

¹¹ ISO 13320:2009-10, Particle size analysis - Laser diffraction methods

Tabelle 7: Düsencharakteristika unter Variation des Sprühdruks

	Sprüh- druck	Volumenstrom [l/min]	Sauterdurch- messer [μm]	Spezifische Ober- fläche [m^2/cm^3]
0,3 mm Düse	0,7 MPa	0,042	31,10	0,19
			30,88	0,19
			31,19	0,19
	1,0 MPa	0,048	28,23	0,21
			28,26	0,21
			28,06	0,21
	1,5 MPa	0,058	25,59	0,23
			25,71	0,23
			25,76	0,23
0,5 mm Düse	0,7 MPa	0,071	34,29	0,17
			34,18	0,18
			34,30	0,17
	1,0 MPa	0,083	30,12	0,20
			30,01	0,20
			30,02	0,20
	1,5 MPa	0,101	27,56	0,22
			27,70	0,22
			27,62	0,22

5.1.2 Messtechnik

Zur Messung und Aufzeichnung der Nitrosegas-Konzentrationen im Labor wird ein X-am® 7000 der Firma Dräger mit den in Tabelle 8 (Seite 44) dargestellten Sensoren verwendet. Neben den NO und NO₂-Sensoren enthält das Messgerät auch einen Kohlenstoffmonoxid-Sensor. CO ist ebenfalls im Bereich von ppm in Sprengschwaden vorhanden und soll im weiteren Verlauf der Untersuchungen als Referenzgas für die Verdünnung von Sprengschwaden bei den Messungen im Sprengtunnel sowie unter Tage genutzt werden.

Tabelle 8: Im X-am® 7000 verwendete Sensoren^[Dräger 2016]

Sensor	Messbereich	Auflösung	Messgenauigkeit Fehler
DrägerSensor® XS EC CO	0 – 2000 ppm	1,0 ppm	$\leq \pm 1\%$ des Messwerts
DrägerSensor® XS EC NO	0 – 200 ppm	0,5 ppm	$\leq \pm 3\%$ des Messwerts
DrägerSensor® XS EC NO ₂	0 – 50 ppm	0,1 ppm	$\leq \pm 2\%$ des Messwerts

Bei den Messungen ist zu berücksichtigen, dass das X-am® 7000 für die Gasanalyse kontinuierlich über eine integrierte Pumpe einen Gasvolumenstrom von 0,4 l/min aus dem Messvolumen saugt. Diese Menge wird entsprechend aus der Umgebung in die Messzelle gesaugt. Um den Einfluss der Verdünnung der Gase in der Messzelle zu berücksichtigen, wird diese über eine Verdünnungsfunktion herausgerechnet.

Die Temperaturüberwachung erfolgt mit einem Digitalthermometer TM25 (EXTECH Instruments) mit einer Genauigkeit von ± 1 K im relevanten Messbereich.^[EXTECH] Die Sauerstoffkonzentration wird mittels eines GOX 100T (GHM Messtechnik) mit einer Messgenauigkeit vom $\pm 0,1\%$ O₂ überwacht.^[GHM] Zur Messung des Gasvolumenstroms, den das X-am® 7000 für die Messungen aus der Zelle saugt, wird ein Rotameter von ROTA YOKOGAWA eingesetzt, der Messfehler ist mit $\leq 4\%$ des Messwerts angegeben.^[YOKOGAWA] Zur Kontrolle des Absorptionsmittel-Volumenstroms wird ebenfalls ein Rotameter desselben Herstellers verwendet.

5.1.3 Prüfgas

Für die Durchführung der Absorptionsversuche in der Messzelle wird ein NO und NO₂-haltiges Prüfgas benötigt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass dieses Gas in Bezug auf das Konzentrationsverhältnis der beiden Nitrosegaskomponenten dem Verhältnis realer Sprengschwaden entsprechen sollte, da eine Vielzahl an (Gleichgewichts-)Reaktionen innerhalb der Nitrosegase stattfinden, wie in den nachfolgenden Kapiteln 5.1.4 (Seite 46) und 6.1 (Seite 67), Formeln (8) bis (16), dargestellt wird. Des Weiteren sollte das Prüfgas ebenfalls Kohlenstoffmonoxid enthalten. Da in den, auf die Laborversuche folgenden, Messungen an realen Schwaden das CO als Referenz dient, kann der CO-Anteil

im Prüfgas zur Funktionsprüfung der CO-Sensoren im Messgerät dienen. Für die Absorptionsversuche selber ist es nicht relevant, da es sich um ein unter Umgebungsbedingungen äußerst reaktionsträges Gas handelt.^[Blumenthal 2006; Daunderer 1984]

Zur Bestimmung der realen Konzentrationsverhältnisse von CO, NO und NO₂ werden bei neun Grubenfahrten an drei unterschiedlichen Betriebspunkten eines Steinkohlenbergwerks Schwadenmessungen im Streckenvortrieb durchgeführt. Als Messgeräte kommen dabei Dräger X-am® 7000 der Grubenwehr zum Einsatz. Die Geräte werden jeweils vor der Messung neu kalibriert. Die Daten der durchgeführten Messungen zeigen eine breite Streuung des NO/NO₂-Verhältnisses von 1/0,05 bis 1/0,13 mit einem Mittelwert und Standardabweichung von 1/(0,090±0,028).

Ähnlich sieht es bei dem Verhältnis NO/CO aus. Die durchgeführten Messungen zeigen NO/CO-Verhältnisse von 1/2,5 bis 1/10,1 mit einem Mittelwert und einer Standardabweichung von 1/(4,97±2,60). Tabelle 9 zeigt die gemessenen Konzentrationsverhältnisse der Einzelmessungen unter Angabe des verwendeten Sprengstoffs und der Sprengstoffmenge.

Tabelle 9: NO/NO₂ und NO/CO-Verhältnisse bei neun Testmessungen

	Sprengstoff	NO/NO ₂	NO/CO
Messungen	W III, 100 kg	1/0,13	1/5,3
	W III, 100 kg	1/0,11	1/10,1
	W III, 110 kg	1/0,09	1/8,4
	W I, 150 kg	Sensorausfall	1/3,2
	W I, 150 kg	Sensorausfall	1/2,5
	W I, 100 kg	1/0,06	1/3,0
	W I, 150 kg	1/0,10	1/4,2
	W I, 125 kg	1/0,09	1/4,4
	W I, 115 kg	1/0,05	1/3,6
Mittelwert und Standardabweichung		1/(0,090±0,028)	1/(4,97±2,60)

Die geringe Anzahl an Messungen mit einem Wettersprengstoff der Klasse III lässt keine eindeutigen Aussagen zu, es scheint jedoch so, als ob dieser Sprengstoff über ein höheres CO-Schwadenvolumen verfügt als der Sprengstoff

der Klasse W I. Bei zwei der durchgeführten Messungen ist jeweils der NO₂-Sensor ausgefallen, so dass kein Messwert zur Verfügung stand.

Auf Grundlage dieser Messungen wird für das Prüfgas ein Konzentrationsverhältnis NO/NO₂ von 10/1 ausgewählt. Da das Kohlenstoffmonoxid für die Laborversuche nicht relevant ist, wird der CO-Anteil im Prüfgas in einem niedrigen, aber realistischen Bereich gehalten. Aus diesem Grund wird das Verhältnis NO/CO auf 1/3 festgelegt.

Das Prüfgas wird von der Westfalen AG gefertigt, es handelt sich dabei um Stickstoff der Reinheitsklasse 6.0 mit 900 ppm CO, 300 ppm NO und 30 ppm NO₂. Das Gas wird mit Analysezertifikat des Herstellers geliefert.

5.1.4 Validierung

Um die Eignung des Versuchsaufbaus im Allgemeinen, und die des eingesetzten Messgeräts im Speziellen zu überprüfen, werden die Konzentrationsverläufe von NO und NO₂ einer bekannten Reaktion gemessen: der Umsetzung von Stickstoffmonoxid mit Sauerstoff zu Stickstoffdioxid:[Joshi 1985; Suchak 1991]



Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine langsam ablaufende Gasphasen-Gleichgewichtsreaktion, deren Gleichgewicht bei Temperaturen unterhalb von 350°C vollständig rechts, also auf Seiten des NO₂, liegt.[Hüpen 2005] Zur Validierung der Anlage wurde Prüfgas in die Messzelle gegeben. Anschließend wurden die Konzentrationen von CO, NO und NO₂ über einen Zeitraum von 115 Minuten bei eingeschaltetem Lüfter aufgezeichnet. Abbildung 9 (Seite 47) zeigt die im Versuch ermittelten Konzentrationsverläufe für Kohlenstoffmonoxid, Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid. Die dargestellten Kurvenverläufe sind nicht geglättet, sie entsprechen den Messdaten mit sekundlicher Aufnahme. Insbesondere die Daten des CO- als auch zum Teil die des NO-Sensors springen etwas, wodurch der Verlauf der Messkurven zu erklären ist.

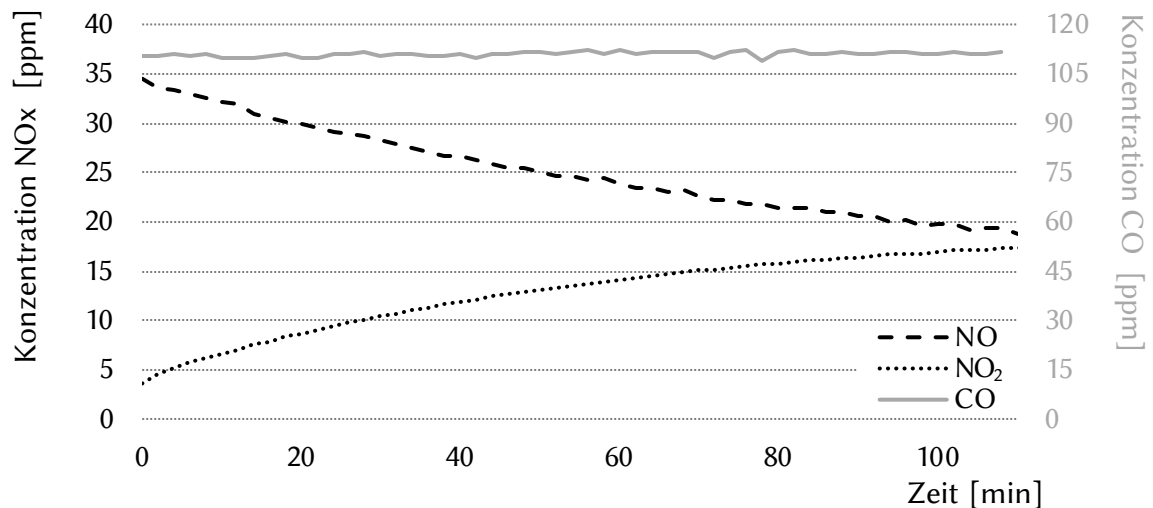


Abbildung 9: Darstellung der Konzentrationsverläufe von CO, NO und NO₂ in der trockenen Messzelle bei 20°C

Die in diesem Versuch ermittelten Konzentrationsverläufe der Stickoxide NO und NO₂ folgen den Erwartungen aus der Theorie. Die NO-Konzentrationsabnahme entspricht nahezu der Zunahme an NO₂, was der Stöchiometrie aus Formel (8) entspricht; aus zwei Stickstoffmonoxid-Molekülen werden ebenfalls zwei Stickstoffdioxid-Moleküle gebildet. Die Kohlenstoffmonoxid-Konzentration bleibt konstant über den Versuchszeitraum. Dieses Messergebnis konnte in drei Versuchen jeweils reproduziert werden, weshalb die Eignung des Messsystems für die vorgesehenen NO_x-Messungen im Labor als gegeben angesehen wird.

5.2 Messtechnik für Sprengschwadenmessungen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Auswahl der Messgeräte für die Versuche am Sprengtunnel sowie für die Messungen unter Tage auf Grundlage bekannter Einflussfaktoren auf die Sensoren.

5.2.1 Grundlagen

Die für die Laborversuche eingesetzten elektrochemischen Sensoren im X-am® 7000 sind Mikro-Reaktoren, welche über drei Elektroden verfügen. Die Messelektrode und die Gegenelektrode sind über eine Elektrolytlösung und einen Stromkreis miteinander verbunden, die anliegende Spannung ist vorgegeben. Bei Anwesenheit des Gases, auf das der Sensor ausgelegt ist, wird durch die stattfindenden Reaktionen ein messbarer Strom erzeugt. Aus diesem Strom bestimmt das Messgerät die Konzentration des entsprechenden Gases. Da durch hohe Gaskonzentrationen ein hoher Stromfluss im Sensor entsteht, führt

dies zu einem Abfall der voreingestellten Sensorspannung, woraus fehlerhafte Messwerte resultieren. Da die Referenzelektrode nicht mit dem Stromkreis verbunden ist, verfügt sie über ein konstantes Potential und wird zur Messung der Spannung an der Messelektrode genutzt. Registriert die Elektronik einen Spannungsabfall an der Messelektrode, kann diese nachgeregelt werden. Um Reaktionen mit anderen chemischen Verbindungen als dem zu messenden Gas zu vermeiden, wird eine selektive Membran vor der Messelektrode verbaut, welche möglichst nur das zu messende Gas passieren lässt. Auch das Material der Elektroden und die eingesetzte Elektrolytlösung werden auf den Einsatzzweck des Sensors ausgelegt.^[Dräger 2016; Gründler 2004] Abbildung 10 zeigt den Aufbau und die Funktionsweise eines derartigen Sensors am Beispiel eines Dräger Kohlenstoffmonoxid-Sensors.

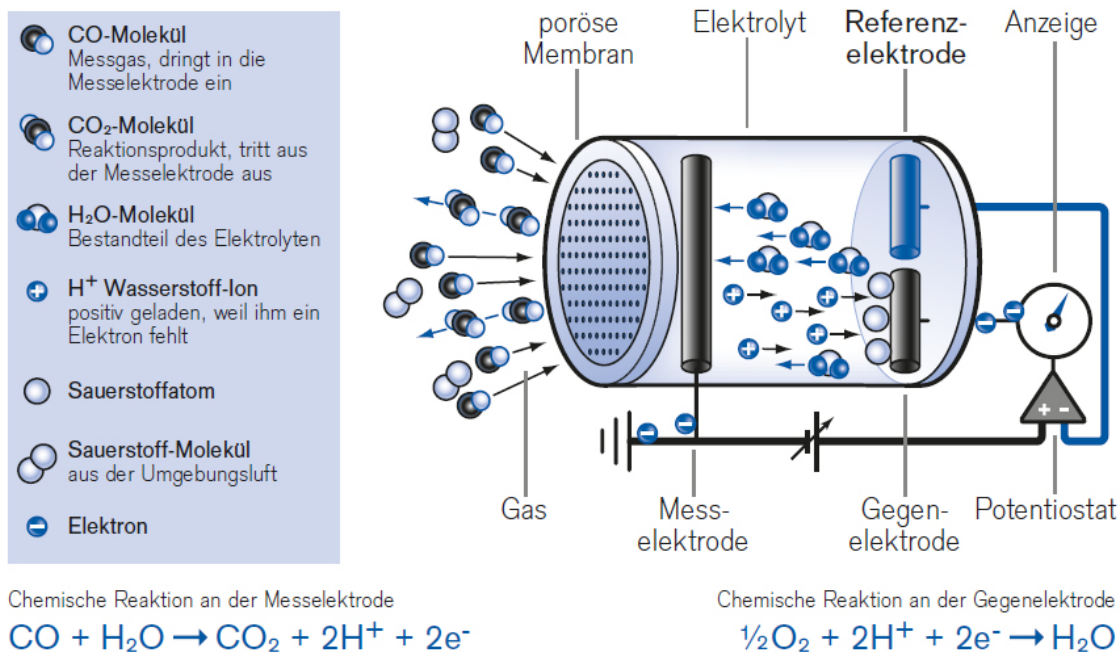


Abbildung 10: Aufbau eines elektrochemischen Sensors^[Dräger 2016]

Trotz dieser speziell auf ein Gas ausgelegter Sensorkonzeption können Reaktionen mit anderen Gaskomponenten an der Messelektrode nicht ausgeschlossen werden, da eine Membran keine vollständige Trennung der Moleküle bewirken kann. Um die Selektivität der Sensoren weiter zu steigern, werden Katalysatoren an der Messelektrode verwendet, wodurch die Reaktionen mit den zu messenden Gasen stark bevorzugt werden im Vergleich zu Reaktionen mit anderen Verbindungen. Dadurch wird deren Einfluss auf das Messergebnis weiter reduziert, wodurch eine genauere Messung realisiert

werden kann.^[Gründler 2004] Daraus ergibt sich, dass durch die Selektivitätssteigerung der Membran und der Weiterentwicklung von Elektrodenmaterial und Katalysatoren eine Steigerung der Messgenauigkeit, auch bei Anwesenheit weiterer Gaskomponenten, erreicht werden kann.

5.2.2 Schwefelmessungen

Während die Laborversuche mit einem Gasgemisch bekannter Zusammensetzung durchgeführt wurden, sind bei den Versuchen am Sprengtunnel und unter Tage weitere mögliche Schwadenkomponenten zu berücksichtigen, wie in Kapitel 2.1.2 (ab Seite 13) dargestellt. Das Handbuch zu den im Messgerät eingesetzten Sensoren (vgl. Kapitel 5.1.2, ab Seite 43) zeigt eine besonders hohe Querempfindlichkeit der Nitrosegassensoren, insbesondere des NO₂-Sensors, auf Schwefelverbindungen, welche die Messungen verfälschen könnten.^[Dräger 2016] Aus diesem Grund werden vor einem Einsatz in realen Sprengschwaden Messungen der Schwefelgase SO₂ und H₂S in den Schwaden eines Wettersprengstoffes durchgeführt. Dies geschieht insbesondere, da in früheren Untersuchungen bereits Schwefelgase in Sprengschwaden von gelatinösen Gesteinssprengstoffen nachgewiesen wurden.^[Abata 1982; Garcia 1989]

Zur Überprüfung, ob in den Sprengschwaden Schwefelverbindungen vorhanden sind, werden bei einer Grubenfahrt nach einer Sprengung (175 kg Wettersprengstoff Klasse I und 30 m Sprengschnur mit 6 g Nitropenta pro Meter) im Rahmen des Streckenvortriebs auf einem Steinkohlenbergwerk Proben der Sprengschwaden genommen. Zur Probennahme werden an der Zündstelle in 225 m Entfernung zum Sprengort sechs Gasprobenballons der Grubenwehr mit je 20 l Probenvolumen mittels mechanischer Pumpen gefüllt. Der Zeitpunkt der zweiminütigen Probennahme richtete sich nach den Messwerten eines CO-Messgeräts an der Zündstelle. Der rasche Anstieg der CO-Messwerte signalisiert die Ankunft der Schwadenfront und damit den Beginn der Probennahme. Die beteiligten Personen werden während dieser Zeit über die an der Zündstelle montierten Frischluftatemspender mit Atemluft versorgt.

5.2.2.1 Schwefelmessungen vor Ort

Da die Schwefelmessung auf einem Steinkohlenbergwerk stattfand und kein geeignetes Messgerät mit entsprechend mindestens notwendiger

ATEX I M2¹² Zertifizierung zur Verfügung stand, war eine Messung unter Tage nicht möglich.¹³ Aus diesem Grund wurde ein Teil der nach der Sprengung genommenen Proben im Anschluss an die Grubenfahrt auf dem Betriebsgelände des Bergwerks über Tage analysiert. Dazu stand ein HORIBA APSA-370 Schwefelmessgerät mit H₂S Konverter zur Verfügung. Dieses ist für die Messung der Schwefelgase Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid in der Umgebungsluft konzipiert, wodurch es über eine sehr geringe Nachweisgrenze von 0,5 ppb verfügt. Das Gerät arbeitet nach dem Prinzip der UV-Fluoreszenz-Messung, dabei wird die Gasprobe mit UV-Licht bestrahlt. Die zu messenden Gasmoleküle werden dadurch zu einer für das Molekül typischen Fluoreszenzstrahlung angeregt, welche durch einen Sensor detektiert wird. Die Konzentration des zu messenden Gases wird dann über die Intensität der Strahlung ermittelt.^[Görner 2002; HORIBA]

Der Inhalt von zwei Probenballons wurde mit diesem Messgerät auf den Gehalt an SO₂ und H₂S analysiert. Tabelle 10 zeigt das Ergebnis der Messungen. Beide Proben wiesen einen höheren H₂S als SO₂-Gehalt auf. Der Gesamtschwefelgehalt von Probe 2 überstieg den von Probe 1 um etwa 14 %, das Verhältnis SO₂/H₂S lag in beiden Proben konstant bei 1/1,3. Die Unterschiede in den Konzentrationen liegt nach Einschätzung des Autors in unterschiedlichen Probenahmezeiten. Die sechs Ballons wurden von drei Personen befüllt, die jeweils zwei Ballons nacheinander füllten.

Tabelle 10: Ergebnisse der Schwefelmessung vor Ort

	Probe 1	Probe 2
Schwefeldioxid	22,4 ppb	25,8 ppb
Schwefelwasserstoff	29,1 ppb	33,0 ppb
Gesamtschwefel	51,5 ppb	58,8 ppb

¹² Explosionsschutzklasse nach ATEX: Richtlinie 2014/34/EU der Europäischen Union. ATEX: ATmosphères EXplosibles, I: Bereich Bergbau, M2: hohe Sicherheit

¹³ Die auf dem Markt zur Verfügung stehenden Messgeräte für den Steinkohlenbergbau verwenden für die Messung von Schwefelverbindungen elektrochemische Sensoren mit Querempfindlichkeit auf NO₂, daher sind sie für die Schwefelmessung in Sprengschwaden ungeeignet.

5.2.2.2 Schwefelmessungen im Labor

Eine weitere Analyse der Gasproben erfolgte im Labor des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie (IAAC) der TU Clausthal mittels Ionenchromatographie (IC). Mit diesem Verfahren wird jedoch nicht zwischen Schwefeldioxid und Schwefelwasserstoff unterschieden. Da beide Schwefelverbindungen mit den verwendeten Absorptionslösungen (0,001 mol/l Natronlauge und 0,3 % Wasserstoffperoxid) reagieren, wird bei diesem Messverfahren direkt der Gesamtschwefelgehalt bestimmt.¹⁴ Das Probengas wird zunächst durch die Natronlauge und anschließend durch die Wasserstoffperoxid-Lösung geleitet, die dabei entstehenden Flüssigkeitsproben mit den Schwefel-Ionen werden anschließend der IC zugeführt.

Für die Analysen wurde bei Probe 1 der Inhalt eines Gasballons durch die Absorptionslösung geleitet, für Probe 2 wurde der Inhalt von zwei Ballons genutzt. Tabelle 11 zeigt das Ergebnis der beiden Analysen. Auch hier liegt ein Unterschied der Ergebnisse zwischen den beiden Proben vor, Probe 1 weist eine um etwa 20 % höhere Schwefelkonzentration auf als Probe 2.

Tabelle 11: Ergebnis der Schwefelmessungen im Labor des IAAC¹⁵

	Probe 1 (19,9 l)	Probe 2 (37,0 l)
Gesamtschwefel	109 ppb	91 ppb

5.2.3 Fazit der Schwefelmessungen und Messgeräteauswahl

Die Ergebnisse der beiden eingesetzten Analysemethoden liefern stark abweichende Ergebnisse, mit der Ionenchromatographie wird eine im Mittel fast doppelt so hohe Schwefelkonzentration gemessen als mit der UV-Fluoreszenzmessung. Die Ursache für dieses Ergebnis ist nicht feststellbar, zwei mögliche Erklärungen scheinen plausibel:

1. Die Sprengschwaden enthalten Komponenten, die einen Einfluss auf die UV-Fluoreszenzmessung haben. Die Bedienungsanleitung des Messgeräts macht keine Angaben zu möglichen Querempfindlichkeiten.

¹⁴ Persönliche Mitteilung Fr. Lassen, IAAC, 06/2017

¹⁵ Analyseprotokoll IAAC, 06/2017

2. Durch die längere Aufenthaltszeit der Schwadenproben in den Ballons bis zur Analyse in Clausthal hat sich die Probenzusammensetzung durch Diffusion von Schwefelverbindungen aus der Latexhülle der Ballons in das Probengas verändert.

Unabhängig von der Ursache dieser Messunterschiede zeigen die Messungen, dass die Sprengschwaden Schwefelverbindungen in, im Vergleich zur Umwelt, deutlich erhöhten Mengen enthalten. Im Jahr 2016 lag der über Deutschland gemittelte Mittelwert an Schwefeldioxid bei 0,63 ppb in ländlichen Gegenden und 1,3 ppb in Industriegebieten.^[Umweltbundesamt 2017]

Für H₂S sind keine Angaben aus Deutschland vorhanden, die Konzentration in der Umgebung ist jedoch geringer als die von SO₂. Im weltweiten Durchschnitt, unter Vernachlässigung von vulkanisch aktiven Gebieten, liegt die Konzentration in der Atmosphäre bei 0,02 bis 0,28 ppb, in Nord-West London wurde ein Mittelwert von 0,1 ppb über 2,5 Jahre gemessen.^[WHO 2000; 2003]

Da die Schwefelmessung nur bei einer einzelnen Sprengung durchgeführt wurde, muss davon ausgegangen werden, dass bei weiteren Sprengungen auch höhere Schwefelkonzentrationen erreicht werden können, da sich die Schwadenzusammensetzung bei jeder Sprengung im Bergbau hinsichtlich der Konzentrationen von Einzelkomponenten unterscheidet, wie in Kapitel 2.1.2. (ab Seite 13) beschrieben. Daher ist es notwendig, ein NO_x-Messgerät auszuwählen, welches eine möglichst geringe Schwefelquerempfindlichkeit aufweist. Aus diesem Grund wird das Dräger X-am® 5000 mit XXS NO und XXS NO₂ LC-Sensoren als Messgerät für die Versuche im Sprengtunnel sowie unter Tage ausgewählt. Diese Sensoren des X-am® 5000 sind weniger querempfindlich auf Schwefelverbindungen als die des X-am® 7000, wie in Tabelle 12 dargestellt, und werden daher als geeignet angesehen.^[Dräger 2016]

Tabelle 12: Querempfindlichkeiten der Dräger NO und NO₂ Sensoren auf Schwefelverbindungen^[Dräger 2016]

Sensor	Querempfindlichkeit auf	Konzentration	Anzeige als
<i>Sensoren im X-am® 7000:</i>			
NO Typ: XS EC NO	Schwefeldioxid SO ₂	10 ppm	≤ 2 ppm NO
	Schwefelwasserstoff H ₂ S	5 ppm	≤ 5 ppm NO

NO ₂	Schwefeldioxid SO ₂	50 ppm	≤ 50 ⁽⁻⁾ ppm NO ₂
Typ: XS EC NO ₂	Schwefelwasserstoff H ₂ S	20 ppm	≤ 100 ⁽⁻⁾ ppm NO ₂
<i>Sensoren im X-am® 5000:</i>			
NO	Schwefeldioxid SO ₂	10 ppm	Kein Einfluss
Typ: XXS NO	Schwefelwasserstoff H ₂ S	5 ppm	1 ppm NO
NO ₂	Schwefeldioxid SO ₂	1 ppm	≤ 0,12 ⁽⁻⁾ ppm NO ₂
Typ: XXS NO ₂ LC	Schwefelwasserstoff H ₂ S	1 ppm	≤ 0,03 ⁽⁻⁾ ppm NO ₂

⁽⁻⁾ als negative Anzeige

Neben den NO und NO₂ Sensoren werden die Messgeräte für den Einsatz am Sprengtunnel und unter Tage mit Kohlenstoffmonoxid-Sensoren vom Typ XXS CO ausgestattet. Damit ergibt sich eine Bestückung der Messgeräte für die Versuche mit realen Sprengschwaden wie in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Im X-am® 5000 verwendete Sensoren^[Dräger 2016]

Sensor	Messbereich	Auflösung	Messgenauigkeit Fehler
DrägerSensor® XXS CO	0 – 2000 ppm	2 ppm	≤ ± 2% des Messwerts
DrägerSensor® XXS NO	0 – 200 ppm	0,1 ppm	≤ ± 3% des Messwerts
DrägerSensor® XXS NO ₂ LC	0 – 50 ppm	0,02 ppm	≤ ± 3% des Messwerts

Weiterhin ergeben die Schwefelmessungen, dass die Arbeitsplatzgrenzwerte von Schwefeldioxid (1 ppm) und von Schwefelwasserstoff (5 ppm) nicht überschritten wurden.^[TRGS900 2016]

5.3 Konzept für Messungen am Sprengtunnel

Im Rahmen der Qualitätssicherung und der Sprengstoffentwicklung werden auf dem Werksgelände des Sprengstoffherstellers im betriebseigenen Sprengtunnel regelmäßig Testsprengungen mit dem im Betrieb produzierten Sprengstoff durchgeführt. Zum Test der Abscheidung von NO_x durch das in den Laborversuchen bestimmte Absorptionsmittel werden die entstehenden Schwaden durch einen Kanal geleitet, in welchem sie bedüst werden.

Der Schwadenmesskanal ist eine Konstruktion aus 18 mm starken Verlegeplatten. Er ist 10,0 m lang und hat einen rechteckigen Querschnitt von 0,98 m Breite und 2,04 m Höhe innen, daraus ergibt sich eine Querschnittsfläche von $2,0 \text{ m}^2$. Nach den Zündungen im Sprengtunnel werden die entstandenen Sprengschwaden über eine 300 mm Rohrleitung mit integriertem Axiallüfter aus dem Sprengtunnel abgesaugt. Diese Leitung führt durch ein Laborgebäude und entlässt die Schwaden an der Außenwand in die Umgebung. An dieses Ende der Rohrleitung wird eine 600 mm Spirallutten montiert um die Schwaden in den Schwadenmesskanal zu leiten. Die Luttenlänge beträgt 15 m, dabei befinden sich drei Biegungen von etwa 90° in der Lutten, um den Anschluss an den Messkanal zu ermöglichen.

Abbildung 11 (Seite 55) zeigt den auf dem Betriebsgelände des Unternehmens aufgebauten Kanal. Im oberen linken Bereich der Abbildung ist der Anschluss der Lutten an den Schwadenausgang am Gebäude zu erkennen. Der Volumenstrom der Schwaden ist durch den Lüfter vorgegeben, er beträgt $0,5 \text{ m}^3/\text{s}$. Daraus ergibt sich im Messkanal eine Strömungsgeschwindigkeit von $0,25 \text{ m/s}$. Um die Schwaden im Kanal über den Querschnitt zu verteilen und Totzonen im Bereich des Einlasses zu vermeiden ist ein Prallblech hinter dem Anschlussflansch für die Lutten montiert (Abbildung 12, Seite 55). Die Auslassflächen am Ende des Kanals entsprechen von der Fläche her der Zutrittsöffnung.



Abbildung 11: Der aufgebaute Messkanal in der Außenansicht



Abbildung 12: Prallblech am Einlass; links: Ansicht von innen, rechts: Ansicht von außen, ohne angeflanschte Lutte

Um den Kanal nach jeder Messung von Rückständen der Absorptionsmittel-Lösung reinigen zu können verfügt er am Ausgang über eine Tür von 0,62 m Breite zum einfachen Zugang. Aus Sicherheitsgründen sind zwei Acrylglasfenster in die Decke integriert, damit Personen, die sich im Kanal befinden nicht in der Dunkelheit stehen falls die Tür zufällt. Um eine Verdünnung der Sprengschwaden im Messkanal durch die Umgebungsluft zu verhindern sind alle Stoßkanten im Kanal mit Acryldichtmittel abgedichtet. Im Inneren sind die Verlegeplatten mit zwei Schichten weißer Latexfarbe

beschichtet. Diese dient zum Schutz des Holzes vor dem Wasser des Absorptionsmittels.

5.3.1 Bedüsungssystem im Schwadenkanal

Zur Bedüsung der Sprengschwaden sind im Abstand von 0,7 m zum Schwadeneinlass im Messkanal fünf Düsen montiert: je zwei Düsen links und rechts und eine oben. Jede der Düsen ist über ein Kugelgelenk verstellbar. Dadurch können sie so ausgerichtet werden, dass sie sich gegenseitig nicht überschneiden und der gesamte Querschnitt des Kanals bedüst wird. Zum Einsatz kommt die bereits im Labor verwendete 0,5 mm Vollkegeldüse von M.R.S. Abbildung 13 zeigt die Einbausituation der Düsen im Messkanal, rechts in der Detailaufnahme ist das Kugelgelenk zur Ausrichtung der Düse zu sehen. Die Drucküberwachung geschieht mittels eines mechanischen Rohrfeder-Manometers (Firma AFRISO) mit einer Genauigkeit von $\pm 0,026$ MPa.

Als Pumpe kommt eine regelbare Membranpumpe desselben Typs wie in den Laborversuchen zum Einsatz. Die Absorptionslösung wird in einem 30 l Kanister bereitgestellt. Die Verschlauchung der Düsen außen am Kanal bei angeflanschter Lutte ist in Abbildung 14 (Seite 57) zu sehen.



Abbildung 13: Einbausituation der Düsen im Messkanal



Abbildung 14: Verschlauchung der Düsen an der Kanalaußenseite

5.3.2 Messtechnik im Schwadenkanal

Während der Versuche werden die Konzentrationen der Schwadenkomponenten CO, NO und NO₂ mit zwei Dräger X-am® 5000 gemessen und aufgezeichnet (sekündlich), die verwendeten Sensoren sind in Tabelle 13 (Seite 53) angegeben. Das erste Messgerät ist direkt am Einlass-Prallblech befestigt und misst die Konzentrationen der einströmenden Sprengschwaden (Messpunkt 1). Das zweite Messgerät zur Konzentrationsmessung in den ausströmenden Schwaden befindet sich 0,5 m vor den Auslassöffnungen (Messpunkt 2). Abbildung 15 zeigt die Position der Geräte im Kanal. Damit beträgt der Gesamtabstand der beiden Messgeräte 9,4 m, woraus sich bei einer Wettergeschwindigkeit von 0,25 m/s eine Kontaktzeit von Sprengschwaden und Absorbens zwischen den Messungen von etwa 37 Sekunden ergibt.

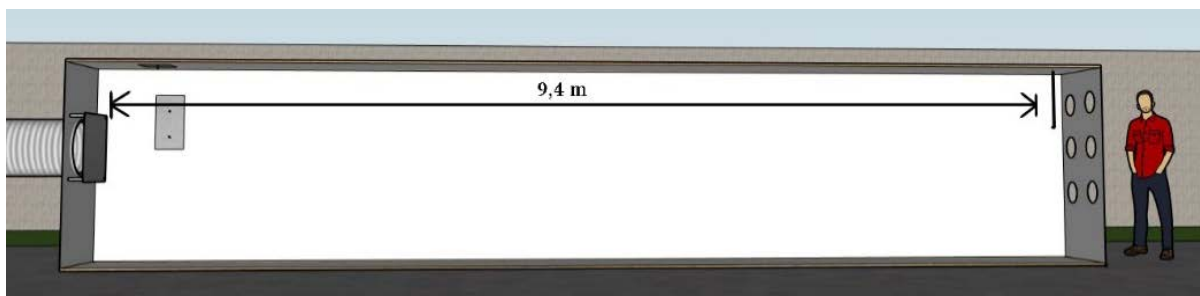


Abbildung 15: Positionen der beiden Dräger X-am® 5000 im Messkanal

Die Temperatur im Messkanal wird jeweils direkt vor den Versuchen gemessen, dabei kommt dasselbe digitale Thermometer wie bei den Laborversuchen zum Einsatz (vgl. Kapitel 5.1.2, Seite 43). Der Temperaturfühler befindet sich 3 m hinter dem Schwadeneinlass, auf 1,3 m Höhe und 0,12 m von der Innenwand entfernt.

5.4 Konzept zur in-situ Messung im Sprengvortrieb

Um die Wirksamkeit des Absorptionsmittels unter Tage zu testen, werden Messungen auf einem aktiven Bergwerk durchgeführt. Diese Messungen finden während der Auffahrung einer neuen Strecke mit einem lichten Querschnitt von 25,4 m² im konventionellen Vortrieb, also mittels Bohren und Sprengen, statt.

Das Bewetterungskonzept der Sonderbewetterung vor Ort während der Auffahrung sieht eine blasende Bewetterung vor. Dazu steht in der Hauptstrecke ein Lüfter, welcher die Frischwetter über einen Wetterkühler und eine anschließende 1.400 mm Spirallutte nach vor Ort bringt. Abbildung 16 stellt die beschriebene Situation schematisch dar.

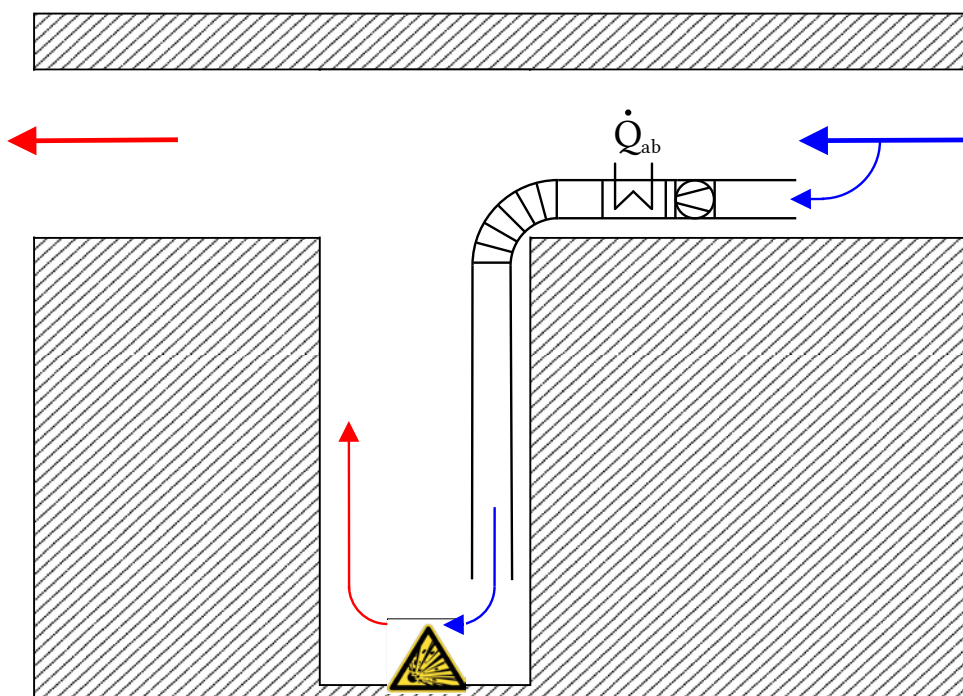


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Situation vor Ort

In Voruntersuchungen wird der Bereich im Streckenquerschnitt bestimmt, an welchem die höchsten Schwadenkonzentrationen auftreten. Dazu werden in drei Abständen von der Ortsbrust, 50 m, 80 m und 110 m, jeweils vier Messgeräte im Streckenquerschnitt positioniert und an allen zwölf Messpunkten die

Wettergeschwindigkeit mittels Flügelradanemometer bestimmt. Die Auswertung der Messung zeigt, dass die höchsten Schwadenkonzentrationen jeweils in den Bereichen des Streckenquerschnitts auftritt, in denen die höchste Wettergeschwindigkeit vorliegt. Die Differenzen zwischen den unterschiedlichen Messpunkten in einem Querschnitt nehmen dabei mit zunehmender Entfernung vom Sprengort ab. Dies ist auf die Durchmischung der Schwaden durch die Strömung in der Strecke zurückzuführen, dieser Effekt der Homogenisierung über den Streckenquerschnitt verstärkt sich mit der Zahl der Einbauten in der Strecke.

Für die Versuchsreihe zur Nitrosegasabsorption sollen abwechselnd Messungen mit und ohne Absorptionsmittelbedüsung durchgeführt werden. Das Messkonzept sieht, ebenso wie in den Versuchen am Sprengkanal, Dräger X-am® 5000 (vgl. Kapitel 5.2, ab Seite 47) als Messgeräte vor, im Abstand von 50 m zur Ortsbrust und im Abstand von 110 m.

Das Ziel ist die Messung des Konzentrationsabfalls zwischen den beiden Messstellen um damit einen Einfluss des Bedüsungssystems feststellen zu können, welches 5 m hinter der ersten Messstelle installiert ist. Abbildung 17 zeigt die Abstände der Messstellen und der Bedüsung zum Sprengort in der Aufsicht. Abbildung 18 auf Seite 60 zeigt die Positionierung der beiden Messgeräte im Querschnitt an Messstelle 2, die roten Pfeile markieren die Geräte.

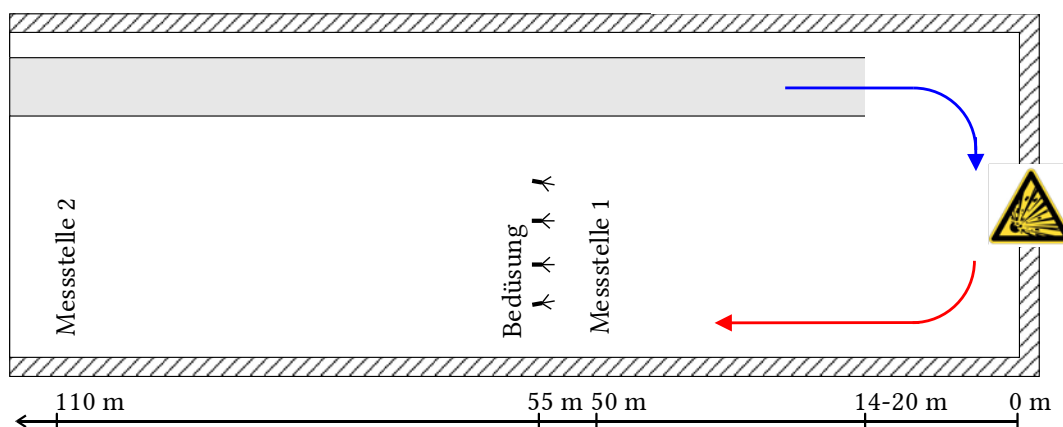


Abbildung 17: Abstand Messstellen und Bedüsung vom Sprengort



Abbildung 18: Positionierung der Messgeräte in der Strecke an Messstelle 2 mit Blick in Auffahrungsrichtung

5.4.1 Konzept des Bedüsungssystems

Das Bedüsungssystem selbst besteht aus einem 1.700 mm langen Edelstahlrohr, an welchem vier mittels Kugelgelenk verstellbare Flachstrahldüsen montiert sind. Durch diese Verstellbarkeit kann der Streckenquerschnitt bei Montage unter der Firste gleichmäßig bedüst werden. Abbildung 19 zeigt das Konzept der Sprühanlage.

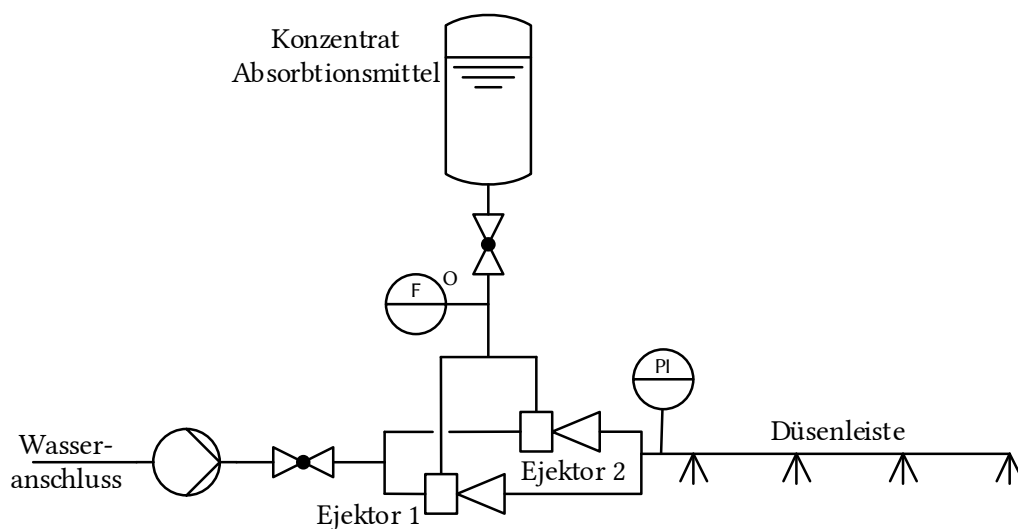


Abbildung 19: Konzeptskizze der Bedüsungseinrichtung

Der maximal zulässige Volumenstrom an Absorptionsmittel wird im Vorfeld durch den Betreiber des Bergwerks auf 2 l/min festgelegt, um einen möglichst geringen Feuchteeintrag zu realisieren. Da die Anlage beim Zurückziehen der Belegschaft vom Sprengort eingeschaltet wird, ab dem Zeitpunkt jedoch noch etwa 10 Minuten bis zur Zündung vergehen, und die Bedüsung ab dann für mindestens 10 Minuten in Betrieb sein sollte, müssen für jeden Versuch mindestens 50 Liter Absorptionslösung zur Verfügung stehen (inkl. Toleranz bei kurzzeitigen Verzögerungen). Für die Versuchsanlage wird eine höher konzentrierte Vorlagenlösung verwendet und diese unter Tage mittels Ejektoren und der Verwendung der Wasserversorgung am Betriebspunkt direkt vor der Bedüsungseinrichtung zur geplanten Konzentration gemischt. Als Vorlagebehälter dient ein 20 l Stahlkanister mit angeschweißtem Kugelhahnventil als Auslass.

Um die gewünschte Konzentration des Absorptionsmittels (c_{Abs}) an den Düsen einzustellen, wird im Labor das Verhältnis des angesaugten Konzentrationsvolumenstroms (\dot{V}_{konz}) am Gesamtvolumenstrom (\dot{V}_{ges}) bestimmt, in Abhängigkeit des Vordrucks und damit des Durchflusses in den Ejektoren. Ist dieses Verhältnis bekannt, berechnet sich die benötigte Konzentration in der Vorlage (c_{vorl}) über:

$$c_{vorl} = \frac{\dot{V}_{ges}}{\dot{V}_{konz}} \cdot c_{Abs} \quad (9)$$

5.4.2 Düsenauswahl

Die Düsenauswahl für die Versuchsanlage erfolgte nach dem geforderten Durchfluss und der minimal zulässigen Tröpfchengröße. Um einen Kontakt mit dem Personal zu vermeiden, müssen alle Tröpfchen sedimentieren, bevor sie einen Streckenabschnitt erreichen, in welchem sich Personen aufhalten. Als Sedimentation wird hier und im Folgenden das Absetzen der Tröpfchen aus den Wettern auf der Sohle bezeichnet.

Die Sprühanlage wird 55 m vom Sprengort entfernt montiert, die Zündstelle und die Schwadenbunker befinden sich in 220 m Entfernung. Daraus ergibt sich, dass alle Tröpfchen nach 165 m sedimentiert sein sollten. Zum Ausgleich von möglichen Störeinflüssen, wie beispielsweise lokal erhöhte Wettergeschwindigkeiten, wird eine maximale Sedimentationsdistanz von

140 m festgelegt. Die Sedimentationsdistanz kann bei Kenntnis der Sinkgeschwindigkeit der Tröpfchen, der Montagehöhe der Düsen (\equiv Fallhöhe) und der Wettergeschwindigkeit abgeschätzt werden. Die Sinkgeschwindigkeit v_s der Tröpfchen wird nach Stokes bestimmt:[Stokes 1851]

$$v_s = \frac{2 \cdot r^2 \cdot g \cdot (\rho_{Fl} - \rho_{Gas})}{9 \cdot \eta} \quad (10)$$

mit:

r = Tropfenradius

g = Gravitationskonstante

ρ_{Fl} = Dichte der Absorptionslösung

ρ_{Gas} = Dichte der umgebenden Gasphase

η = Dynamische Viskosität der umgebenden Gasphase

Die Montagehöhe der Düsen ist abhängig von der Streckengeometrie und den vorhandenen Einbauten. Bei Kenntnis der maximalen Wettergewindigkeit im Querschnitt kann mit diesen Angaben bestimmt werden, nach welcher Zeit und zurückgelegter Strecke die Tröpfchen sedimentieren. Wird die Sedimentationsstrecke festgelegt, kann auch minimal zulässige Sinkgeschwindigkeit, und daraus der minimal zulässige Tröpfchenradius bestimmt werden. Aus den Berechnungen für die vor Ort geltenden Parameter ergibt sich, dass ein Tröpfchendurchmesser von 0,027 mm nicht unterschritten werden sollte.

Aufbauend auf diesen Berechnungen muss ein Düsentyp ausgewählt werden, welcher ein geeignetes Tröpfchenspektrum bei einem Volumenstrom von 0,5 l/min (insgesamt 2 l/min bei vier Düsen) erzeugen kann. Dazu wurden verschiedene Düsen, die im Druckbereich von 0,2 bis 1,0 MPa laut Datenblatt 0,5 l/min liefern können, im Labor auf das dabei erzeugte Tröpfchenspektrum hin untersucht. Die Wahl fiel auf vier Flachstrahldüsen des Herstellers Lechler vom Typ 612.307.30. Diese liefern bei 0,5 MPa Sprühdruk einen Volumenstrom von 0,51 l/min mit einem Öffnungswinkel des Flachstrahls von 120°. Abbildung 20 zeigt das zugehörige Tröpfchenspektrum im Abstand von 1,0 m, dargestellt nach DIN ISO 9276.¹⁶ Analog zu den Messungen der Tröpfchenspektren der Labordüsen wird das HELOS VARIO- KF der Sympatec GmbH verwendet.

¹⁶ DIN ISO 9276-1:2004-09, Darstellung der Ergebnisse von Partikelgrößenanalysen

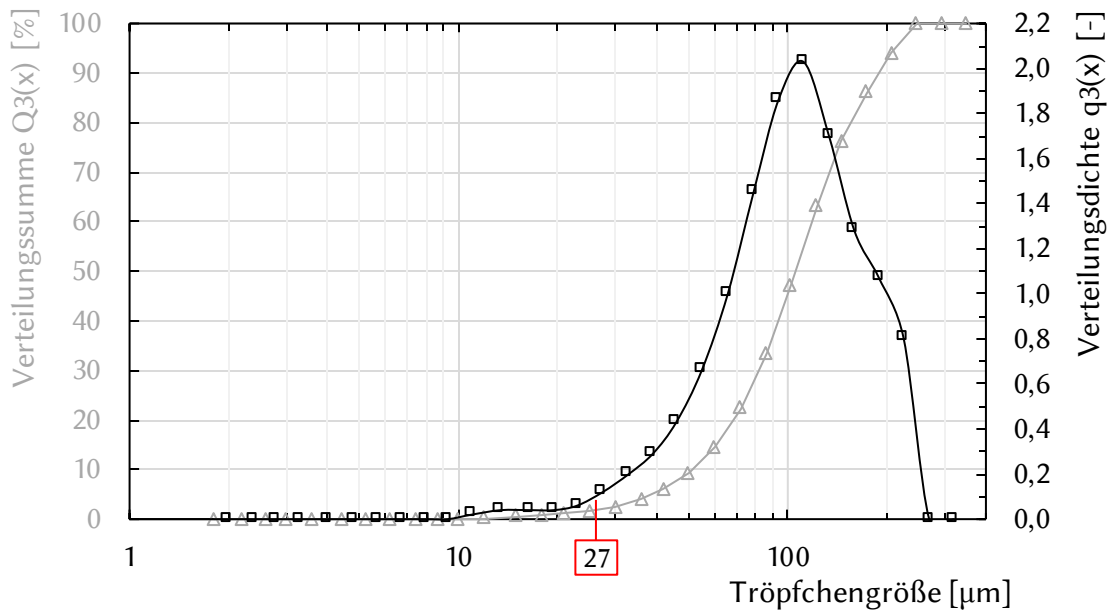


Abbildung 20: Tröpfchenspektrum Lechler 612.307.30 bei 0,5 MPa Sprühdruk

Auf der Abszissenachse ist die Tröpfchengröße logarithmisch skaliert dargestellt. Die linke Ordinatenachse zeigt die volumenbezogene Verteilungssumme $Q_3(x)$, sie gibt für jede Tröpfchengröße x an, wieviel Prozent des Gesamtvolumens kleiner oder gleich dieser Größe sind. Auf der rechten Ordinatenachse ist die dimensionslose Verteilungsdichte $q_3(x)$ angegeben. Diese berechnet sich als Ableitung der Verteilungssumme $Q_3(x)$ und stellt den Volumenanteil an Partikeln in einer Klasse (Partikelgrößenbereich) dar.^[DIN ISO 9276] Der Abbildung 20 ist zu entnehmen, dass etwa 2% des verdüsten Volumens auf Tröpfchen $\leq 27 \mu\text{m}$ fällt (vgl. Markierung). In Absprache mit dem Betreiber des Bergwerks ist dieser Wert ausreichend klein für einen Praxiseinsatz.

Analog zu Tabelle 7 zeigt Tabelle 14 die Kennwerte des für die untertägigen Messungen ausgewählten Düsentyps. Die spezifische Oberfläche beträgt etwa ein Drittel derer, welche in den Laborversuchen von den Düsen erreicht wird.

Tabelle 14: Düsencharakteristik Lechler 612.307.30 bei 0,5 MPa

Sprühdruk	Volumenstrom [l/min]	Sauterdurchmesser [μm]	Spezifische Oberfläche [m^2/cm^3]
0,5 MPa	0,51	86,15	0,07
		85,99	0,07
		86,17	0,07

Die Auswahl der Flachstrahldüsen für die untertägigen Versuche begründet sich dadurch, dass mit diesem Düsentyp ein gleichmäßiger „Tröpfchenschirm“ unterhalb der First erzeugt werden kann. Die Tröpfchen breiten sich zunächst parallel zur Sohle aus, bei richtiger Ausrichtung der Düse erfahren sie keine vertikale Beschleunigung. Beim Einsatz einer Kegeldüse, wie sie im Labor verwendet wird, würde ein Teil der Partikel eine Beschleunigung in Richtung Sohle erfahren, wodurch die Schwebephase verkürzt wird.

Aufgrund des Druckverlustes an den beiden Ejektoren muss ein Vordruck von 2,8 MPa vorhanden sein um den Sprühdruk von 0,5 MPa an den Düsen zu erreichen. Dazu wird seitens des Bergwerks eine entsprechende Pumpe bereitgestellt.

5.4.3 Anforderungsbewertung des Sprühsystems

Im Folgenden wird die Umsetzung der sicherheitsbezogenen technischen Anforderungen, wie sie in Tabelle 3, Seite 30 aufgezeigt werden, diskutiert. Dafür wird auf die in Tabelle 5 zitierte Literatur zurückgegriffen und erläutert, wie die Anforderungen umgesetzt werden. In Bezug auf die Anlagentechnik sind die beiden folgenden Punkte zu berücksichtigen:

- Keine Gefährdung des Personals
- Keine Gefährdung der Grubensicherheit

Tabelle 15 (Seite 64) zeigt das auf die identifizierten Literaturstellen bezogene Ergebnis der Bewertung zur Einhaltung der Anforderungen. Dabei wird zunächst auf die Gefährdung des Personals eingegangen und anschließend auf die Grubensicherheit.

Tabelle 15: Umsetzung der sicherheitsbezogenen Anforderungen

Keine Gefährdung des Personals	
[DGUV 1994] Freihalten von Zugängen zu Arbeitsplätzen	Die Anlage ist mit allen Komponenten unter der Firste montiert, der Zugänge zu Arbeitsplätzen sowie Fluchtwege werden nicht beeinflusst.
[DGUV 1994] Erdung leitfähiger Anlagen	Bei der Montage der Anlage wird darauf geachtet, dass Metallkomponenten geerdet werden.

[DGUV 1994] Schutz von Druckleitungen gegen äußere Belastung, knicken und Abscheuern	Die Druckschläuche werden derart verlegt, dass Belastungen von außen, sowie abscheuern und knicken vermieden wird. Der vom Hersteller angegebene minimale Biegeradius von 180 mm wird eingehalten.
[DGUV 1994] Sichern von Anschlüssen vor unabsichtlichem Lösen	Es werden ausschließlich fest angezogene Schraubverbindungen sowie die in dem Grubenbetrieb gängigen Steck-O Hydraulikschlauchverbindungen genutzt
[ILO 2009] Einatmen von Partikeln	Die Tröpfchengröße wird so eingestellt, dass das Personal unter Tage nicht in Kontakt mit Absorptionsmitteltropfen kommt.
[ILO 2009][Löw 2019] Fallen und Ausrutschen von Personen	Die Anlage wird unter der Firste montiert, die Fahrwege bleiben frei, es besteht keine Stolpergefahr. Minimaler Feuchteintrag auf der Sohle, bei geeignetem Schuhwerk keine erhöhte Rutschgefahr.
[ILO 2009] Fallen von Gegenständen	Alle Anlagenkomponenten werden gegen Fallen gesichert.
[ILO 2009][OML 2015] Personal vor Ort über neue Anlage informieren	Alle Personen vor Ort werden über die Versuche, die Anlage und eingesetzte Stoffe informiert. Die Versuche werden von der Grubenleitung und der zuständigen Genehmigungsbehörde genehmigt, somit sind auch diese informiert.
[ILO 2009] Physikalische Gefährdungen (Lärm, Hitze, Kälte, Vibration)	Es entstehen keine physikalischen Gefährdungen durch die Anlage
[VdTÜV 2006] Berechnung von Druckbehältern und Anlagen (AD 2000)	Das im Rahmen der Arbeit entworfene Sprührohr wird nach AD 2000; Merkblätter B1 (Rohrmantel), B5 (Verschluss) und B9 (Ausschnitte) für einen Betriebsdruck von max. 4,5 MPa mit einem Sicherheitsfaktor von 1,5 ausgelegt. Drucktest erfolgt mit 7 MPa.
Keine Gefährdung der Grubensicherheit	
[ILO 2009] Anlage nicht entflammbar gestalten oder einzuhausen.	Anlagenkomponenten sind aus Metall gefertigt; die verwendeten Schläuche sind aus flammwidrigem Material und zugelassen für den Einsatz unter Tage.

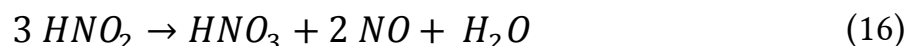
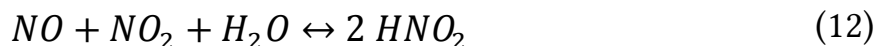
Die Berechnung der Druckfestigkeit erfolgt ausschließlich für das selbst angefertigte Sprührohr, dessen Maße und Werkstoff bekannt sind. Für die Schläuche und Steckverbinder wird auf die Angaben des Herstellers (Knapheide Hydraulik-Systeme, Beckum) zurückgegriffen. Die Steck-O Steckverbinder sind für einen Betriebsdruck bis 60 MPa zugelassen, die Schläuche vom Typ „4SP EN 856 DN10“ bis 44,5 MPa. Für die Ejektoren, die verwendeten Kugelgelenke sowie die Düsen sind keine Informationen zum maximal zulässigen Betriebsdruck vorhanden. Zum Test der Druckfestigkeit werden diese Komponenten mit Wasser einem inneren Überdruck von 7 MPa ausgesetzt, analog zum Prüfdruck des Sprührohrs. Alle getesteten Bauteile halten dem Prüfdruck stand, somit ist jede Komponente des Systems für einen maximalen Betriebsdruck von 4,5 MPa geeignet unter Einhaltung eines Sicherheitsfaktors von 1,5.

6 Absorptionsmittelauswahl

Im Rahmen der Forschung zur Abscheidung von Nitrosegasen wurden in der Labormesszelle Messungen mit Wasser sowie diversen wässrigen Lösungen als Absorptionsmittel durchgeführt. Verwendet wurden dabei Natriumhydroxid (NaOH), Wasserstoffperoxid (H₂O₂) sowie Natriumsulfit (Na₂SO₃); die Versuche mit Wasserstoffperoxid wurden außerdem mit und ohne UV-C Bestrahlung durchgeführt. Aufgrund der geringen Löslichkeit von NO in Wasser im Vergleich zum NO₂ ist für Stickstoffmonoxid nach Chang et al. (2004) und Sun, B. et al. (2017) keine effiziente Abscheidung zu erwarten.¹⁷ Im Folgenden werden die chemischen Grundlagen zu diesen Versuchen dargestellt sowie deren Ergebnisse präsentiert.

6.1 Wasser

In dem System NO – NO₂ – H₂O laufen unter Umgebungsbedingungen mehrere (Gleichgewichts-)Reaktionen parallel ab, welche sich jedoch gegenseitig stets beeinflussen. Grundsätzlich handelt es sich bei den Reaktionen von Stickoxiden mit Wasser um Hydrolysereaktionen, also ein Lösen des Gases im Wasser, wobei das Wassermolekül getrennt und ein Proton an das Stickoxid abgegeben wird.^[Finlayson-Pitts 2003] Beim Verdunsten des Wasser kehrt sich dieser Prozess um. Die wichtigsten der stattfindenden Reaktionen, neben Gleichung (8) aus Kapitel 5.1.4 (Seite 46) sind in den folgenden Reaktionsgleichungen dargestellt:^[Berner 1979; Bourasseau 2008; Falbe 1999; Gann 1998; Logan 1998; Mainiero 2006; Mortimer 2008; Topchiev 1959; Warneck 1999]



¹⁷ “[...] NO must often be oxidized to NO₂ before a reasonable degree of absorption can occur in water.”^[Chang 2001]

“[...] since NO is less soluble in water than NO₂, its oxidation to NO₂ both via liquid- and gas-phase oxidation processes is beneficial to NO_x removal.”^[Sun,B. 2017]

Neben diesen Reaktionen finden jedoch noch eine Vielzahl weiterer Reaktionen in diesem Stoffsystem statt. Diesen Gleichungen ist zu entnehmen, dass Nitrosegase beim Lösen in Wasser, unabhängig vom Reaktionsweg, Salpetrige Säure (HNO_2) und Salpetersäure (HNO_3) bilden. Dabei ist die Salpetrige Säure nur in „kalter, wässriger Lösung“ [sic] beständig, beim erwärmen (in Anwesenheit von Sand oder Glassplittern auch kalt) zerfällt sie nach Gleichung (16) zu Salpetersäure, Stickstoffmonoxid und Wasser. [Falbe 1999]

Messungen mit Wasserbedüsung in der Labormesszelle ergeben, dass sich durch die Bedüsung mit Wasser die Konzentration an Nitrosegasen senken lässt. Das Ergebnis ist in Abbildung 21 dargestellt, im Vergleich zur Messung ohne Bedüsung (vgl. Kapitel 5.1.4 Seite 46). Dabei kann festgestellt werden, dass die Abscheidung sehr langsam stattfindet, im Diagramm ist ein Zeitraum von einer Stunde berücksichtigt, innerhalb dessen die NO_2 -Konzentration im Vergleich zur Messung ohne Bedüsung halbiert wird. Die ebenfalls stattfindende Absenkung der Stickstoffmonoxid-Konzentration ist auf das Gleichgewicht nach Reaktionsgleichung (8), Seite 46, zurückzuführen. Wenn NO_2 dem Gasgemisch entzogen wird, beschleunigt dies die Neubildung von NO_2 aus NO und O_2 . Trotz der stattfindenden Abscheidung von Stickstoffdioxid durch das verdünte Wasser steigt die Konzentration dieses Gases über einen Zeitraum von etwa 30 Minuten kontinuierlich an. Dies lässt den Schluss zu, dass die Abscheidung des NO_2 mit Wasser langsamer abläuft als die Neubildung nach Gleichung (8).

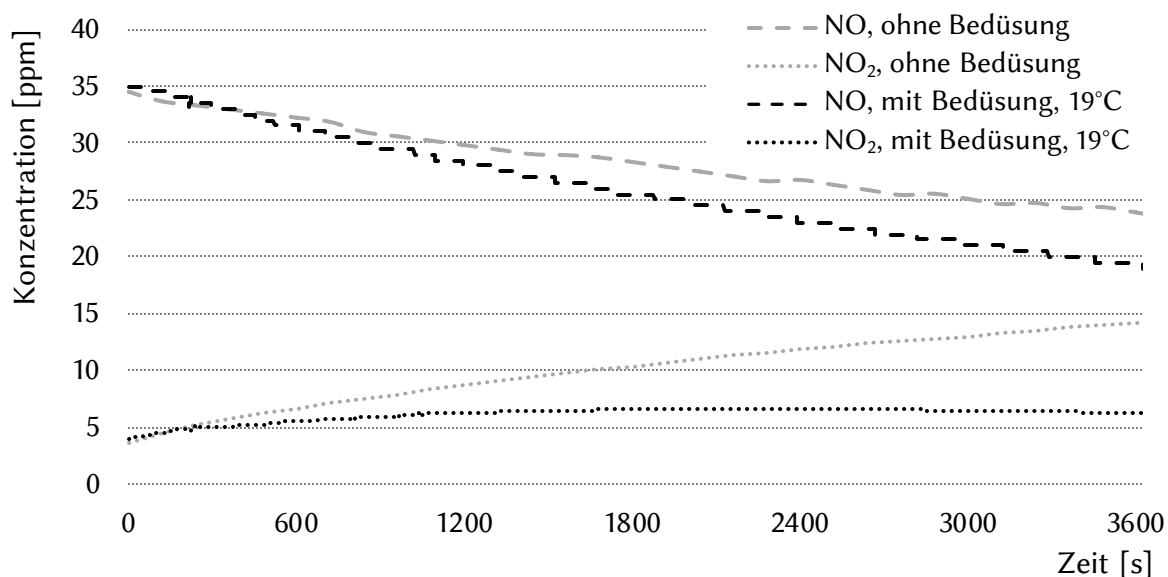


Abbildung 21: Zeitlicher Verlauf der Nitrosegaskonzentrationen mit und ohne Wasserbedüsung; 0,5 mm Düse, 1 MPa Sprühdruk

Ebenfalls werden Messungen durchgeführt zur Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Absorption mit Wasser, um unterschiedliche Grubenklimata zu berücksichtigen. Dazu wird die Zellinnentemperatur mittels beheiztem Wasserbad auf 33°C erhöht. Abbildung 22 zeigt die Ergebnisse. Die Erhöhung der Temperatur hat einen geringen Einfluss auf die Abscheidung des Stickstoffdioxids, die Stickstoffmonoxid-Konzentration wird nicht beeinflusst.

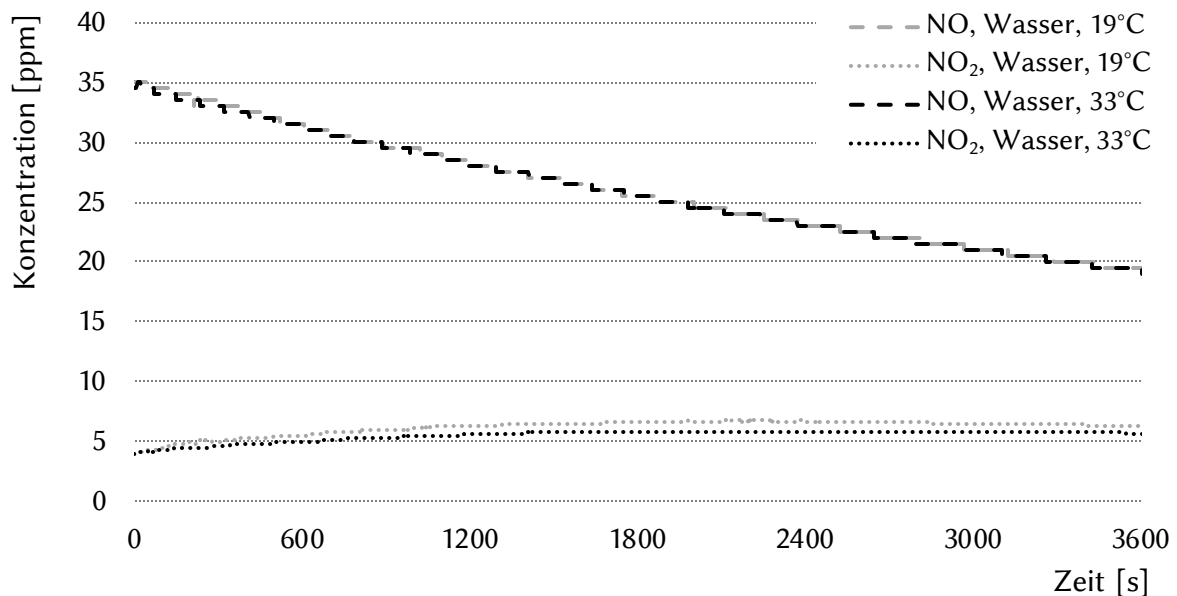


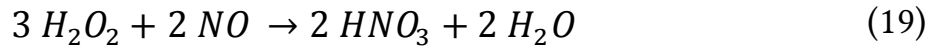
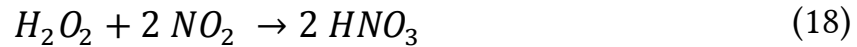
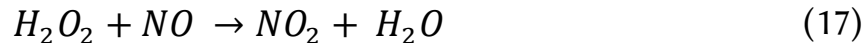
Abbildung 22: Zeitlicher Verlauf der Nitrosegaskonzentrationen bei Wasserbedüsung und Temperaturvariation; 0,5 mm Düse, 1 MPa Sprühdruk

Der Einsatz unterschiedlicher Düsen (0,3 mm und 0,5 mm; vgl. Kapitel 5.1.1 ab Seite 41) sowie Variation des Sprühdruks, und damit des Volumenstroms und Tröpfchenspektrums, zeigen keinen Einfluss auf die Messergebnisse.

6.2 Wasserstoffperoxid

Wasserstoffperoxid (H_2O_2) ist eine klare, schwach saure und mit Wasser in jedem Verhältnis mischbare Flüssigkeit. Es ist ein starkes Oxidationsmittel, das Molekül zerfällt in Wasser und ein Sauerstoffradikal. Verwendet wird es unter anderem zum Bleichen in der Papierherstellung (chlorfrei gebleichtes Papier) oder zum Aufhellen von Holz, weiterhin wird es als Bleichmittel zum Blondieren von Haar eingesetzt. Auch zum Bleichen von Zähnen in Form von Mundspülungen kommt Wasserstoffperoxid zum Einsatz.^[Naik 2006; Rodrigues 2017] Weiter wird H_2O_2 in unterschiedlichen Konzentrationen zur Desinfektion in Bereichen wie beispielsweise der Medizintechnik, der Lebensmittelindustrie und der Wasseraufbereitung eingesetzt.^[Fu 2012; Linley 2012]

Mit NO und NO₂ reagiert Wasserstoffperoxid, neben weiteren Reaktionswegen, wie folgt:[Gray 1972; Hao 2016]



Den Reaktionsgleichungen (17) bis (19) ist zu entnehmen, dass bei der Reaktion von Nitrosegasen mit Wasserstoffperoxid Salpetersäure (HNO₃) entsteht, der gleiche Stoff wie bei der Reaktion von Nitrosegasen mit Wasser. Der Reaktionsweg unterscheidet sich von dem mit Wasser insofern als bei der Reaktion mit Wasserstoffperoxid das H₂O₂ zunächst in H₂O und ein O· Radikal zerfällt. Dieses Sauerstoffradikal reagiert in einem nächsten Schritt mit dem Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid. Dieser Reaktionsweg ist zusammengefasst in Formel (17) dargestellt. Die Umsetzung zu Salpetriger Säure und Salpetersäure ist in den Formeln (18) und (19) angegeben. Als Nebenreaktion reagiert das Sauerstoffradikal auch mit dem Umgebungssauerstoff zu Ozon.

6.2.1 Versuche ohne UV-C Strahlung

Die Versuche mit H₂O₂ als Absorptionsmittel ohne zusätzliche Bestrahlung wurden mit 1%-iger und 5%-iger Lösung durchgeführt. Abbildung 23 zeigt die Ergebnisse der Messungen.

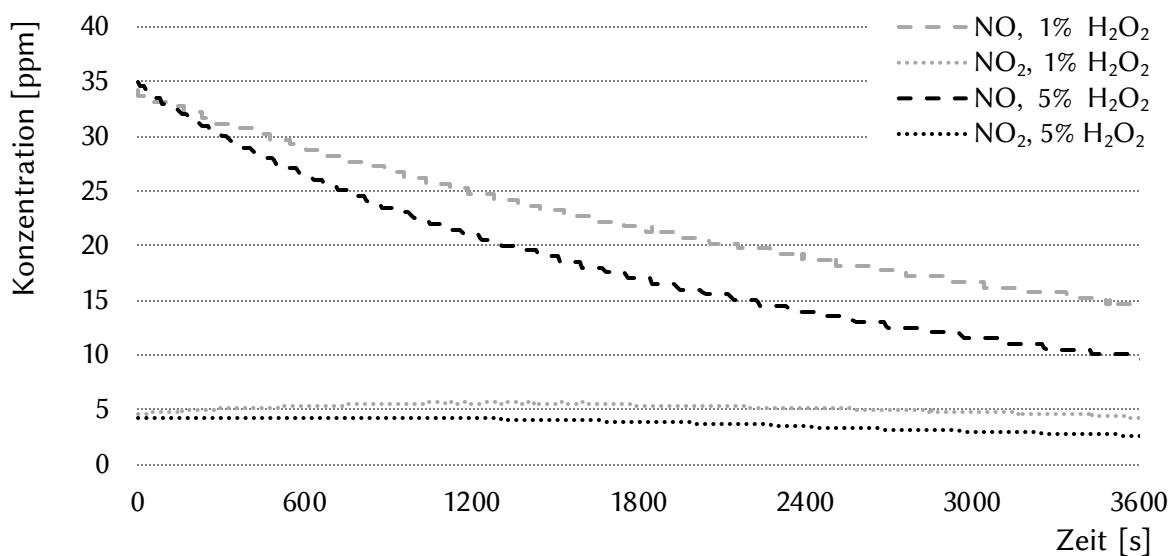


Abbildung 23: Zeitlicher Verlauf der Nitrosegaskonzentrationen bei Bedüsung mit H₂O₂; 0,5 mm Düse bei 1 MPa Sprühdruck und 20°C

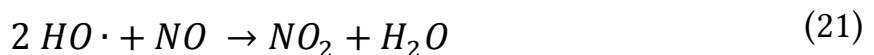
Es zeigt sich, dass die Konzentrationsverläufe, insbesondere bei der 1%-igen Lösung, denen der Absorptionsversuche mit Wasser ähnlich sind. Auch bei der Bedüsung mit dieser Wasserstoffperoxid-Lösung wird zunächst mehr NO_2 gebildet als vom Absorptionsmittel abgeschieden wird. Bei höherer H_2O_2 -Konzentration werden durch dessen Zerfall mehr $\text{O}\cdot$ Radikale gebildet welche das NO schneller zu NO_2 umsetzen. Gleichzeitig führt die höhere Peroxid-Konzentration auch zu einer beschleunigten Umsetzung der Stickoxide zu HNO_2 und HNO_3 , und damit zu einer schnelleren NO_x -Reduktion. Die Variation des Sprühdruks und des Düsentyps hatten keinen Einfluss auf das Ergebnis.

6.2.2 Versuche mit UV-C Strahlung

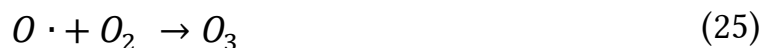
Unter Einwirkung von UV-Strahlung zerfällt Wasserstoffperoxid nicht zu Wasser und einem Sauerstoffradikal, sondern in zwei Hydroxyl-Radikale, wie in Formel (20) angegeben:



Diese $\text{HO}\cdot$ Radikale sind stärkere Oxidationsmittel als die $\text{O}\cdot$ Radikale. Um deren Einfluss auf die Umsetzung von Nitrosegasen zu testen wird eine 3 W UV-C Lampe in die Messzelle integriert. Die energiereiche UV-C Strahlung führt zur Bildung dieser Radikale, und beschleunigt damit theoretisch die Abscheidung der Nitrosegase. Dies geschieht sowohl auf indirektem Weg über die Oxidation von NO zu NO_2 , als auch auf direktem Weg nach:[Hao 2016]



Andererseits werden durch die UV-C Strahlung weitere Reaktionen hervorgerufen, welche einen Einfluss auf die Abscheidung der Nitrosegase haben können:[Madronich 1984; van Weele 1993]



Die Strahlungsenergie kann ebenfalls das NO_2 unter Freisetzung eines Sauerstoffradikals zu NO reduzieren (Formel (24)). Das nach der Reaktion (25) entstehende Ozon hingegen oxidiert NO zu NO_2 nach Formel (26), welches nach Formel (18) zu Salpetersäure reagiert.

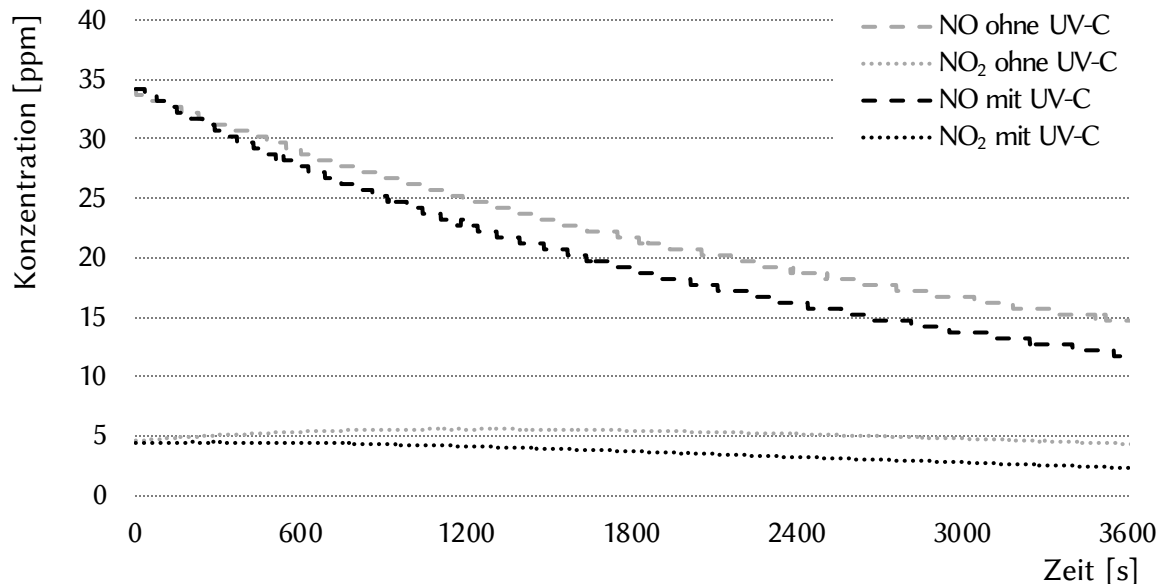


Abbildung 24: Zeitlicher Verlauf der Nitrosegaskonzentrationen bei Bedüsung mit 1%-iger H_2O_2 -Lösung und UV-C Bestrahlung; 0,5 mm Düse bei 1 MPa Sprühdruk und 20°C

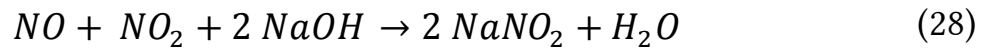
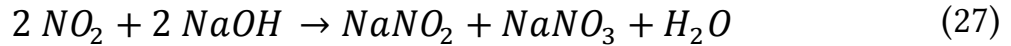
Abbildung 24 ist zu entnehmen, dass bei zusätzlicher UV-C Bestrahlung mit der 1%-igen Wasserstoffperoxid-Lösung ähnliche Abscheideergebnisse erzielt werden wie mit der 5%-igen Lösung ohne zusätzliche Bestrahlung. Damit scheinen die unterstützenden Effekte der Reaktionen (20) bis (23) zu überwiegen gegenüber der Hemmung nach Gleichung (24). Die Variation des Sprühdruks und des Düsentyps zeigen auch bei diesen Versuchen keinen Einfluss auf das Ergebnis. Die für die Versuche verwendete UV-C Quecksilberdampf-Lampe erzeugt Strahlung mit einem Peak bei einer Wellenlänge von 254 nm.

6.3 Natronlauge

Natronlauge ist eine alkalische, ätzende Flüssigkeit, welche seifenwasserähnliche Schmiereigenschaften aufweist. Hergestellt wird sie, indem Natriumhydroxid (NaOH) in Wasser gelöst wird. NaOH ist nach Chlor und Schwefelsäure die meistproduzierteste Grundchemikalie in Deutschland, die Jahresproduktion lag 2017 bei 3,4 Mio. Tonnen.^[VCI 2018] Ein Großteil des Natriumhydroxids wird zur Herstellung von Natronlauge eingesetzt. Verwendung findet diese anschließend hauptsächlich als Hilfsstoff in der

Industrie, so dass später keine Bestandteile der Lauge im Produkt verbleiben.^[Baerns 2013]

Mit Nitrosegasen reagiert Natronlauge nach den folgenden Reaktionsgleichungen zu Natriumnitrit (NaNO_2) und Natriumnitrat (NaNO_3):^[Chambers 1937; Sun, B. 2017]



Die Versuche mit Natronlauge werden mit Konzentrationen von 1 und 2 Gew.-% Natriumhydroxid in Wasser durchgeführt. Die Reduktion erfolgt bei beiden Konzentrationen deutlich schneller als mit Wasser als Absorptionsmittel. Dabei ist der Unterschied zwischen den beiden getesteten NaOH-Konzentrationen gering, wie Abbildung 25 zu entnehmen ist.

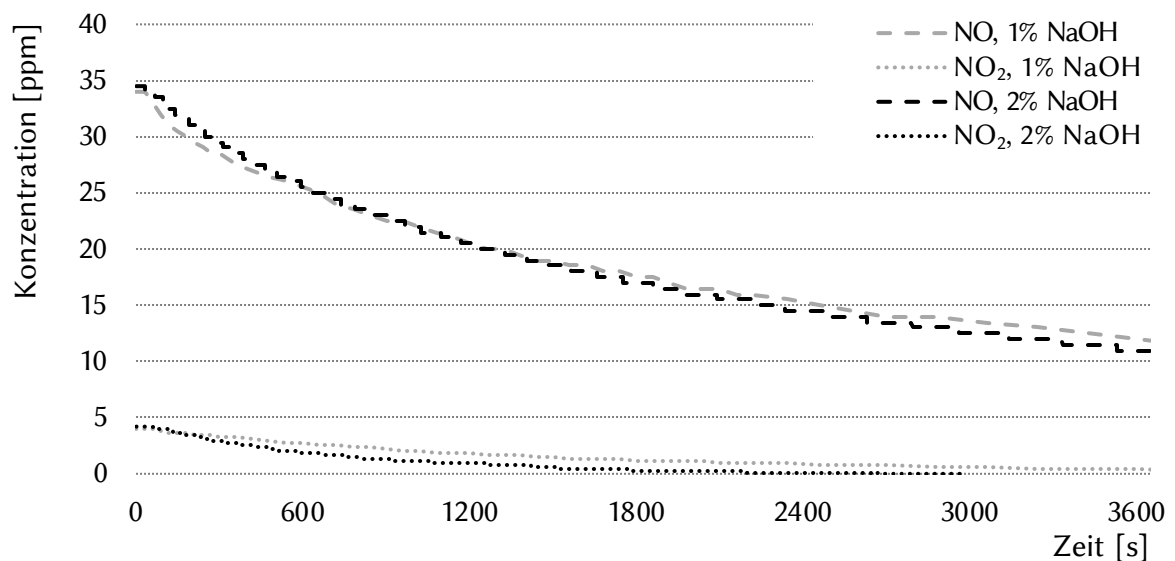
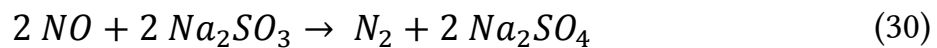
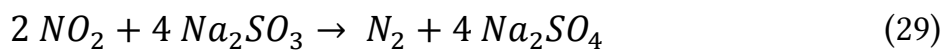


Abbildung 25: Zeitlicher Verlauf der Nitrosegaskonzentrationen bei Bedüsung mit Natronlauge; 0,5 mm Düse bei 1 MPa Sprühdruk und 20°C

Bei einem vollständigen Verdunsten des Wassers aus dem Reaktionsrückstand bleiben die Produkte, das Natriumnitrit und –nitrat, zusammen mit nicht reagiertem Absorptionsmittel (NaOH) als kristalliner, weißer Rückstand zurück. Die Variation des Volumenstroms und des Tröpfchenspektrums der Bedüsung erzeugt bei der Bedüsung mit Natronlauge, unabhängig von der Konzentration, ebenfalls keine Veränderung der Abscheidegeschwindigkeit. Zur Herstellung der Natronlauge wird Natriumhydroxid mit einer Reinheit $\geq 99\%$ verwendet.

6.4 Natriumsulfit

Als weiteres Absorptionsmittel wird Natriumsulfit (Na_2SO_3) getestet. Hierbei handelt es sich um ein bitter schmeckendes, weißes Natriumsalz, welches unter der Nummer E221 als Lebensmittelzusatzstoff zu Konservierungszwecken zugelassen ist. Weitere Anwendung findet Natriumsulfit beispielsweise als Bleichmittel in der Papierindustrie, bei der Herstellung von militärischem TNT Sprengstoff zur Reinigung von meta-TNT-Isomeren und als Hilfsstoff bei der Flotation in der Erzaufbereitung.^[Bajpai 2018; Gilbert 1982; Houot 1992; Mundy 1981; Shen 2001] Bei der Absorption von Nitrosegasen reagiert Natriumsulfit mit NO und NO_2 zu Natriumsulfat:^[Chang 2004; Sun,Y. 2017]



Im Labor werden Versuche mit Konzentrationen von 0,01, 0,1 und 1,0 Gew.-% Natriumsulfit in Wasser durchgeführt. Zur Herstellung der Absorptionslösung wird Natriumsulfit mit einer Reinheit $\geq 98\%$, p.a., ACS reagent, wasserfrei verwendet. Abbildung 26 zeigt die Ergebnisse der Messungen.

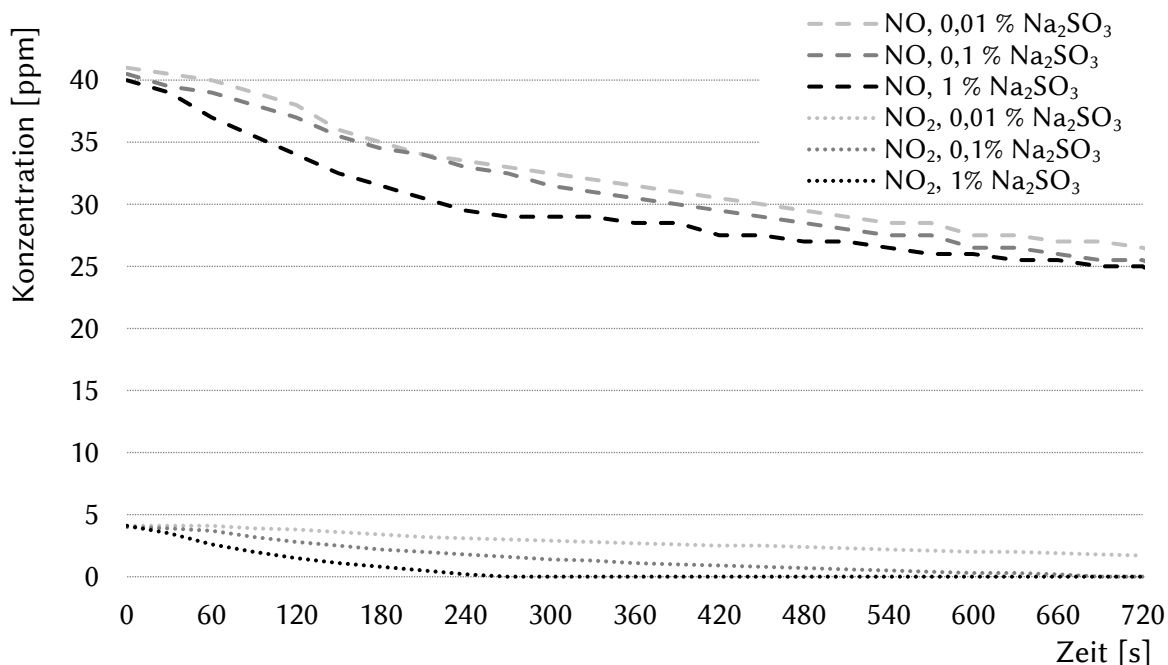


Abbildung 26: Zeitlicher Verlauf der Nitrosegaskonzentrationen bei Bedüsung mit Natriumsulfit; 0,5 mm Düse bei 1 MPa Sprühdruck und 20°C

Erwartungsgemäß steigt die Absorptionsrate mit steigender Konzentration des Absorptionsmittels, analog zu den vorherigen Versuchen. Dabei sinkt die Konzentration insbesondere des NO_2 bei allen Na_2SO_3 -Lösungen schneller als bei der 1%-igen Natronlauge. Aus diesem Grund stellt Abbildung 26 einen Zeitraum von nur 12 Minuten dar, da in dieser Zeit das Stickstoffdioxid sowohl mit der 1%-igen als auch mit der 0,1%-igen Absorptionsmittellösung vollständig abgeschieden wird.

Bei den Messungen mit 1%-iger Natriumsulfit-Lösung ist in dem Zeitraum der ersten vier Minuten eine deutlich schnellere Abnahme der NO-Konzentration zu erkennen als im weiteren Verlauf. Dieser Zeitraum entspricht annähernd der Zeit vor der vollständigen NO_2 -Abscheidung. Unter alleiniger Berücksichtigung des Gleichgewichts von NO und NO_2 , Formel (8), sollte die NO-Konzentrationsabnahme jedoch stärker werden, wenn kein NO_2 mehr in der Gasphase ist, da die Gleichgewichtsreaktion durch das Entfernen des Produkts beschleunigt wird. Ein ähnliches Verhalten wurde 1977 von Takeuchi et al. beschrieben, wobei die Autoren mit NO_x -Konzentrationen von 200 bis 1000 ppm und Na_2SO_3 -Lösungen von 5 bis 12,5 Gew.-% arbeiteten. Sie stellten fest, dass die NO-Absorption schneller abläuft, wenn neben NO auch NO_2 im Gasgemisch vorhanden ist.

Abbildung 27 auf Seite 76 zeigt die in der genannten Arbeit bestimmten Absorptionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit des Verhältnisses NO/NO_x , wobei $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ist. Die NO-Konzentration wurde konstant bei 200 ppm gehalten und NO_2 variierte zwischen 20 und 800 ppm. Die Autoren stellten die Vermutung an, dass solange NO_2 vorhanden ist, dieses mit NO in der Gasphase zu N_2O_3 reagiert, welches mit Wasser oder Natriumsulfit reagieren könnte.¹⁸ Sie weisen weiterhin ausdrücklich darauf hin, dass sie dazu keinen Beweis liefern.^[Takeuchi 1977]

¹⁸ "may participate in a reaction with water or sulfites" [Takeuchi 1977]

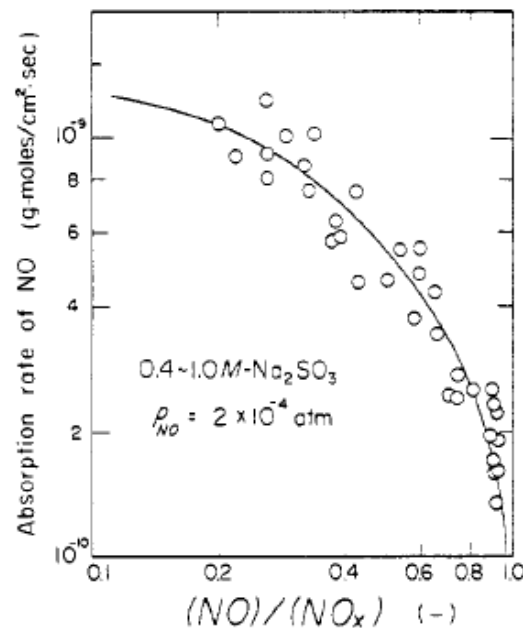
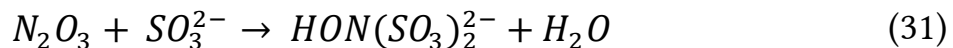


Abbildung 27: Einfluss des NO/NO_x-Verhältnisses auf die Absorptionsgeschwindigkeit von NO in wässriger Na₂SO₃-Lösung^[Takeuchi 1977]

Eine eindeutige Erklärung dieses Verhaltens kann auch in der aktuellen Literatur nicht gefunden werden. Sun, Y. et al. (2017) stellen ebenfalls die Vermutung an, dass die Reaktion von NO und NO₂ zu N₂O₃ daran beteiligt ist, und das gebildete N₂O₃ anschließend mit Sulfite-Ionen zu Hydroxylamin-Disulfonat-Ionen reagiert:



Das Hydroxylamin-Disulfonat könnte anschließend auf vielfältigen Wegen weiter reagieren. Dies ist ebenfalls ausschließlich eine Vermutung der Autoren, außerdem beschäftigten sie sich in ihrer Untersuchung mit einem Gasgemisch, welches neben NO_x auch Schwefeldioxid (SO₂) enthielt, wodurch weitere Reaktionswege ermöglicht werden.^[Sun,Y. 2017]

Im Rahmen dieser Arbeit werden die möglichen Reaktionen, die dieses Verhalten hervorrufen, nicht weiter untersucht, da es sich hierbei um Chemie-Grundlagenforschung handelt. Durch zukünftige Forschung zu den Reaktionen in diesem Stoffgemisch könnte ein besseres Verständnis der Abläufe erlangt und somit die Abscheidung verbessert werden.

6.5 Fazit der Laborergebnisse

Die im Labor durchgeführten Absorptionsversuche mit Wasser und drei unterschiedlichen Zusatzstoffen dienen als Grundlage zur Auswahl eines für den Praxiseinsatz geeigneten Absorptionsmittels. Die dabei zu berücksichtigenden Faktoren sind einerseits die Effektivität der Nitrosegasabscheidung und andererseits eine durch die verwendeten Stoffe hervorgerufene potentielle Gefährdung der Belegschaft und Grubensicherheit. Im Folgenden werden diese drei Punkte betrachtet und der Auswahlprozess dargelegt.

6.5.1 Abscheideleistung

Bezugnehmend auf die Effektivität der Abscheidung muss die Abnahme der Nitrosegaskonzentration innerhalb einer potentiellen Kontaktzeit zwischen Sprengschwaden und Absorptionsmittel von wenigen Minuten im Praxiseinsatz betrachtet werden. Im Gegensatz zu den Laborversuchen, bei denen ein dauerhafter Kontakt bei guter Durchmischung der Gase mit den Tröpfchen des Absorptionsmittels gegeben ist, sedimentieren die Tröpfchen in der Praxis nach einer Schwebephase von einigen Minuten auf der Sohle, oder sie werden durch den Kontakt mit Einbauten im Streckenquerschnitt aus dem Wetterstrom abgeschieden.

Zunächst einmal lässt sich aus den erzielten Messwerten ableiten, dass eine effiziente Nitrosegasabscheidung durch Wasserbedüsung nicht möglich ist. Trotz Bedüsung steigt beim Einsatz von Wasser die NO_2 -Konzentration über eine halbe Stunde lang kontinuierlich an, wenn auch langsamer als ohne Bedüsung, wie in Abbildung 21, Kapitel 6.1 (Seite 67) dargestellt. Somit bestätigen die Laborversuche dieser Arbeit sowie die Messung unter Tage (vgl. Anhang 1) die Ergebnisse aus der Literatur von Wild (1965) und Graefe (1975) (vgl. Kapitel 3.1, Seite 23).

Im Vergleich zu Wasser zeigt sich beim Einsatz von Wasserstoffperoxid als Absorptionsmittel eine etwas schnellere Reduzierung des Stickstoffmonoxids. Die Stickstoffdioxidkonzentration steigt auch bei der Bedüsung mit H_2O_2 , äquivalent zum Einsatz von Wasser, während der Bedüsung an, jedoch in geringerem Maße als bei Wasserbedüsung. Mit der Erhöhung der H_2O_2 -Konzentration steigt die Abscheidegeschwindigkeit, auch fördert die Bestrahlung mit Licht im UV-C Spektrum die Umsetzung von Nitrosegasen. Diese Einflüsse sind jedoch gering, so dass im Betrachtungszeitraum keine effektive Abscheidung erfolgt. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass der Einsatz von UV-C Lampen unter Tage nicht realistisch erscheint. Die effektive Reichweite von UV-C

Strahlung im verwendeten Wellenlängenbereich beträgt nur wenige Dezimeter aufgrund der Absorption in Luft, so dass eine Bestrahlung im freien Querschnitt, entfernt vom Stoß, nur durch eine Vielzahl frei hängender Lampen erreicht werden könnte.

Die sowohl beim Einsatz von Wasser als auch Wasserstoffperoxid gebildete Salpetrige Säure zerfällt beim Verdunsten oder Erwärmen des Wassers nach Gleichung (16) zu Salpetersäure, Stickstoffmonoxid und Wasser. Die Salpetersäure wiederum setzt bei Verdunstung Stickstoffdioxid frei (vgl. Gleichgewichtsreaktion (13)). Somit würde der Einsatz von Wasser oder Wasserstoffperoxid bestenfalls eine Reduzierung der Maximalkonzentration an Stickoxiden im Abwetterstrom bewirken, nicht jedoch der Gesamtmenge an Nitrosegasen, die abgeführt werden müssen. Es tritt lediglich eine zeitliche Verzögerung, und damit Vergleichmäßigung der Freisetzung von NO_x auf.

Bei Einsatz von Natronlauge als Absorptionsmittel werden die Nitrosegase nach der Absorption im Absorptionsmittel chemisch umgesetzt zu Nitrit und Nitrat. Dadurch werden diese auch beim Verdunsten der Absorptionslösung nicht wieder freigesetzt, sondern es bleibt ein weißer, kristalliner Rückstand aus Natriumnitrat, Natriumnitrit und nicht reagiertem Natriumhydroxid zurück. Auch zeigen die Labormessungen mit NaOH sowohl bei 1 als auch 2 Gewichtsprozent, im Gegensatz zum Einsatz von Wasser und Wasserstoffperoxid, eine Reduzierung der Stickstoffdioxidkonzentration direkt ab Bedüsungsstart. Stickstoffmonoxid wird dem Gasgemisch ebenfalls etwas schneller entzogen. Dabei scheint, zumindest bei den beiden getesteten Natronlaugen, die Konzentration kaum einen Einfluss auf die Abscheidung des Stickstoffmonoxids zu haben, das Stickstoffdioxid wird bei höherer NaOH-Konzentration hingegen schneller umgesetzt, wie bei den Verläufen in Abbildung 25 (Seite 73) zu sehen ist.

Die Versuche mit Natriumsulfit zeigen ebenfalls eine Abnahme von NO_2 direkt ab Versuchsbeginn. Dabei steigt die Abscheiderate von NO und NO_2 mit zunehmender Konzentration des Absorptionsmittels. Analog zur Natronlauge wird beim Verdunsten des Wassers beim Einsatz von Natriumsulfit-Lösungen kein Nitrosegas freigesetzt, es bleibt ein fester Rückstand aus Natriumsulfat (Glaubersalz) und unreaktiertem Natriumsulfit zurück. Tabelle 16 (Seite 79) stellt die prozentuale Änderung der NO- und NO_2 -Konzentrationen für die verschiedenen getesteten Absorptionsmittel bei fünf Minuten Bedüsungsdauer dar.

Tabelle 16: Konzentrationsänderungen innerhalb von fünf Minuten

Absorptionsmittel	Δc_{5} [%]	
	NO	NO ₂
Wasser	-2,9	+26,2
Wasserstoffperoxid, 1%	-8,8	+10,9
Wasserstoffperoxid, 1% + UV-C	-10,2	0,0
Wasserstoffperoxid, 5%	-13,0	+2,4
Natronlauge, 1%	-16,2	-17,5
Natronlauge, 2%	-15,9	-31,0
Natriumsulfit, 0,01%	-20,1	-29,3
Natriumsulfit, 0,1%	-22,2	-65,0
Natriumsulfit, 1%	-27,5	-100,0

Δc_{5} : Konzentrationsdifferenz über die ersten fünf Minuten Messdauer

Die Ergebnisse zeigen, dass in Bezug auf die Abscheideleistung Natriumsulfit-Lösungen zu bevorzugen sind. Diese zeigen bereits bei wenigen Minuten Kontaktzeit eine deutliche Abnahme der NO und NO₂-Konzentrationen bei den Laborversuchen.

6.5.2 Gefährdung der Belegschaft

Der zweite zu berücksichtigende Punkt, nach der Bewertung der Abscheideleistung, ist die Abschätzung der vom Absorptionsmittel ausgehenden Gefährdung der Belegschaft vor Ort. Zu berücksichtigen ist dabei sowohl die Gefahr bei Hautkontakt mit dem Absorptionsmittel als auch bei Inhalation. Die Inhalation von Tröpfchen bei der Bedüsung sollte durch betriebliche Organisation verhindert werden, jedoch ist ein versehentliches Einschalten der Anlage zu einem Zeitpunkt mit Personal vor Ort nicht vollständig auszuschließen. Auch kann während des regulären Betriebs der feste Trocknungsrückstand des Absorptionsmittels und der Produkte nach dem Verdunsten des Wassers aufgewirbelt werden und so als Staub in die Wetter gelangen. Ein System, welches dem Zweck dient, NO_x aus dem Abwetterstrom abzuscheiden, und somit dem Gesundheitsschutz der Belegschaft dient, sollte keine weitere Gefahrenquelle schaffen.

Wie in Tabelle 5 (Kapitel 4, Seite 34) dargestellt, empfiehlt die Internationale Arbeitsorganisation die von Chemikalien ausgehende Gefährdung anhand deren Einstufung nach den Richtlinien des "Globally Harmonized System of

Classification and Labelling of Chemicals” (kurz: GHS) vorzunehmen.^[ILO 2009] GHS ist ein 2003 von der Wirtschaftskommission für Europa der Vereinten Nationen (engl. United Nations Economic Commission for Europe; UNECE) herausgegebenes, einheitliches System zur Gefahreneinstufung und Kennzeichnung von Chemikalien. Aktuell¹⁹ liegt dies in der siebten überarbeiteten Version vor (seit 2017). Die wichtigsten Punkte dieses Systems sind die einheitlichen Gefahrensymbole, die *H-Sätze* (Hazard Statements) zur Einordnung der von diesem Stoff ausgehenden Gefahren sowie die *P-Sätze* (Precautionary Statements) als Sicherheitshinweise zum Umgang mit diesen Stoffen. Dabei werden die *H- und P-Sätze* mit dreistelligen Nummern angegeben.^[UNECE 2017] Weitere Informationen dazu sind im Anhang 1 zu finden. In Tabelle 17 auf Seite 81 ist diese Einstufung für die in den Versuchen verwendeten Chemikalien sowie für die nach dem Verdunsten des Wassers zurückbleibenden festen Reaktionsprodukte angegeben.





Da bei der Verwendung von Wasserstoffperoxid kein fester Reaktionsrückstand bleibt, wird nur eine Einstufung des Absorptionsmittels vorgenommen. Hier zeigt sich, dass H_2O_2 als brandfördernd, ätzend und reizend eingestuft ist. Die H-Sätze warnen, unter anderem, vor schweren Verätzungen sowie vor Gesundheitsschäden durch verschlucken und einatmen. Die Textform zu allen in Tabelle 17 angegebenen H- und P-Sätzen ist in Anhang 1 angegeben.

Bei Natronlauge wird, bezogen auf die Gesundheit, vor Verätzungen gewarnt. Bei Inhalation kann diese Wirkung zur Schädigung der Atemwege und Lunge führen. Neben Gewebeschädigungen sind Lungenentzündungen, Pneumothorax und Lungenödeme eine mögliche Folge.^[Nash 1988; Rubin 1992] Das bei den Reaktionen von NaOH mit Nitrosegasen entstehende Nitrit und Nitrat stellt weitere Gefahren dar. Natriumnitrit ist als brandfördernd, giftig und umweltgefährlich eingestuft und verursacht schwere Augenreizungen. Natriumnitrat ist brandfördernd und reizend.

Natriumsulfit wird in keiner Kategorie als gefährlich eingestuft, folglich werden weder H-Sätze zur Warnung vor Gefahren noch P-Sätze zu Vorsichtsmaßnahmen angegeben. Dasselbe gilt für Natriumsulfat, welches als Reaktionsprodukt von Natriumsulfit und NO_2 entsteht.

¹⁹ Stand 14.04.2019

Tabelle 17: Gefährdungsvergleich der Absorptionsmittel

Absorptionsmittel	H- und P-Sätze*	Reaktionsprodukt	H- und P-Sätze*
H_2O_2 	H: 271-302-318-332-335-412 P: 280-305+351+338-310	 [kein fester Reaktionsrückstand]	
NaOH 	H: 290-314 P: 280-301+330+331-305+351+338-308+310	NaNO ₂  NaNO ₃ 	H: 272-301-319-400 P: 220-273-301+310-305+351+338 H: 272-319 P: 220-305+351+338
Na ₂ SO ₃ [keine GHS-Piktogramme]	H: keine H-Sätze P: keine P-Sätze	Na ₂ SO ₄ [keine GHS-Piktogramme]	H: keine H-Sätze P: keine P-Sätze

(*,-“ ist ein Trennzeichen, mit „+“ verbundene Sätze gelten zusammen)

Neben den in Tabelle 17 genannten Gefährdungen wäre bei einem Einsatz von Wasserstoffperoxid weiterhin zu berücksichtigen, dass durch Selbstzersetzung der H_2O_2 -Moleküle Wasser und Ozon (O_3) entstehen. Da die aktuelle Version der TRGS 900 keinen Arbeitsplatzgrenzwert für Ozon angibt, gilt bis auf Weiteres die in der TRGS 900 von 2004 angegebene Maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) von 0,1 ppm als Richtwert für den AGW. Weiterhin stuft die TRGS 905 Ozon als „krebserzeugend“ ein.^[TRGS900 2004; TRGS900 2016; TRGS905 2016]

6.5.3 Gefährdung der Grubensicherheit

Der dritte zu berücksichtigende Punkt bei der Auswahl eines Absorptionsmittels ist die Auswirkung der eingesetzten Chemikalien auf die Grubensicherheit. Neben den im vorherigen Unterkapitel diskutierten Auswirkungen auf die Gesundheit der Belegschaft zeigen die Ergebnisse zur Bewertung der getesteten Stoffe in Tabelle 17 potentielle Gefahren für die Grubensicherheit. Wasserstoffperoxid sowie die Reaktionsprodukte des Natriumhydroxids mit NO_x sind als „brandfördernd“ eingestuft, es handelt sich dabei um Oxidationsmittel. Insbesondere bei einem Einsatz im Steinkohlenbergbau stellt dies eine zusätzliche Gefährdung dar. Die zur Zündung von Kohlenstaub-Luft oder

Kohlenstaub-Luft-Methan-Gemischen notwendige Mindestzündenergie könnte durch diese Stoffe potentiell gesenkt werden. Aus diesem Grund ist von einem Einsatz in Bereichen, in denen sich Kohlenstaub und/oder Methan in den Wettern befinden könnte, abzuraten. Dies gilt insbesondere, solange keine weiteren Untersuchungen zur Wechselwirkung dieser Stoffe mit Kohlenstaub vorliegen.

6.5.4 Auswahl eines Absorptionsmittels

Ausgehend von den Überlegungen und Daten der drei vorhergehenden Unterkapitel wird Natriumsulfit (Na_2SO_3) für die weiteren Untersuchungen als das geeignetste Absorptionsmittel für den Praxiseinsatz angesehen. Es zeigte im Labor die besten Ergebnisse in Bezug auf die Abscheideleistung und es setzt beim Verdunsten des Wassers aus der Absorptionsmittellösung keine Nitrose-gase frei. Auch verursacht es beim Einsatz keine zusätzliche Gefährdung der Grubensicherheit und der Belegschaft unter Tage, soweit dies mit der heutigen Kenntnis über die Auswirkungen von Na_2SO_3 und Na_2SO_4 auf den menschlichen Organismus feststellbar ist.

7 Messungen mit Sprengschwaden

Aufbauend auf den Messungen zur Absorptionsmittelauswahl wird bei den Versuchen an realen Sprengschwaden die Übertragbarkeit der Ergebnisse überprüft. Wie bereits in Kapitel 2 (ab Seite 7) aufgezeigt entsteht bei der Sprengstoffumsetzung ein Stoffgemisch, welches einerseits von Zündung zu Zündung variiert und sich andererseits auch über die Zeit durch im Gasmisch stattfindenden Reaktionen der einzelnen Stoffe verändert. Damit weisen die Sprengschwaden eine deutlich höhere Komplexität auf als das im Labor verwendete Prüfgas. Im folgenden Kapitel werden sowohl die Messungen mit Natriumsulfit-Bedüsung im Schwadenkanal auf dem Testgelände des Sprengstoffherstellers als auch die in-situ-Messungen im Sprengvortrieb unter Tage vorgestellt.

7.1 Schwadenkanal

Die Versuche in dem in Kapitel 5.3 (ab Seite 54) beschriebenen Schwadenkanal werden mit 1%-iger und 2%-iger Natriumsulfit-Lösung durchgeführt. Zur Berechnung des benötigten Absorptionsmittel-Volumenstroms wird ein NO_x -Volumen von 2 Litern pro Kilogramm Sprengstoff angenommen. Dieser Wert basiert auf den Erfahrungen des Sprengstoffherstellers. Die Absorptionsmittelmenge wird so ausgelegt, dass sie zur Absorption des gesamten Stickoxids ausreichen würde, wobei zu erwarten ist, dass mindestens 50% des Gesamt- NO_x als NO vorliegt. Literaturdaten von Schwadenmessungen mit unterschiedlichen Ammoniumnitrat-basierten Gesteinssprengstoffen zeigen, dass das Verhältnis von NO/NO_2 zwischen 1/0,1 und 1/1 liegt.^[Abata 1982; Elfferding 2018; Garcia 1989; Farnfield 2004] Nach den Ergebnissen der Laboruntersuchungen ist zu erwarten, dass vom NO nur ein geringer Anteil abgeschieden wird.

Unter Annahme eines Molvolumens von 22,414 l/mol entsprechen zwei Liter NO_2 unter Normalbedingungen etwa 0,09 mol NO_2 . Nach Formel (29) werden für ein Mol NO_2 zwei Mol Na_2SO_3 zur Umsetzung benötigt. Die Molmasse von Natriumsulfit beträgt 126,043 g/mol, somit werden zur Umsetzung von zwei Litern NO_2 22,69 g Na_2SO_3 gebraucht. Bei einer 1%-igen Lösung entspricht dies 2,269 kg Lösung ($\approx 2,27$ l) insgesamt. Die Sprengstoffmenge pro Sprengung im Sprengtunnel beträgt etwa 0,8 kg, somit müssen 80 % dieser Menge, entsprechend 1,82 l, pro Versuch versprüht werden.

Nach Angaben des Sprengstoffherstellers dauert das Auswettern der Sprengschwaden aus dem Sprengkanal fünf Minuten, daher müssen die 1,82 Liter innerhalb dieser Zeit versprüht werden, entsprechend 0,364 l/min.

Aufgeteilt auf fünf Düsen muss ein Volumenstrom von 0,073 l/min an jeder Düse erreicht werden. Nach der im Rahmen der Laborversuche bestimmten Düsencharakteristik in Bezug auf Druck und Volumenstrom (siehe Abbildung D im Anhang 3) ergibt sich daraus ein erforderlicher Druck von $\approx 0,74$ MPa an den Düsen.

Einerseits vernachlässigt diese Rechnung die Tatsache, dass die Sprengschwaden nicht zeitlich in konstanter Konzentration einströmen, sondern zu Beginn ein Konzentrationspeak vorliegt, so dass in diesem Bereich eine höhere Bedüsungsmenge erforderlich wäre. Andererseits weisen die Sprengschwaden im Gegensatz zu dieser nur auf NO_2 basierenden Berechnung in der Praxis einen hohen Anteil NO auf, welches – erstens – entsprechend der Laborergebnisse verhältnismäßig langsamer abgeschieden wird als NO_2 , und – zweitens – nach Formel (30) im Vergleich zu NO_2 nur halb so viel Natriumsulfit benötigt für die Umsetzung zu Natriumsulfat. Außerdem ist ein vollständiges Abscheiden des NO_2 bei der kurzen Kontaktzeit im Messtunnel nicht zu erwarten. Daher kann der hier auf vereinfachte Weise bestimmte Absorptionsmittelvolumenstrom zur Abscheidung des NO_2 -Anteils der Sprengschwaden als ausreichend angenommen werden.

7.1.1 Bedingungen während der Messungen

Es wurden insgesamt 20 Messungen an zwei Tagen am Messkanal durchgeführt. Davon dienen fünf Messungen ohne Bedüsung als Referenz, die anderen 15 Messungen wurden mit 1%-iger bzw. 2%-iger Natriumsulfitlösung in der Bedüsungsanlage durchgeführt. Die Messungen fanden an zwei aufeinanderfolgenden Tagen im November statt. Die Temperaturen betrugen bei den Versuchen 10,5 bis 14,0°C, an beiden Tagen war es niederschlagsfrei. Die relative Luftfeuchtigkeit lag bei 70 bis 96% im gesamten Versuchszeitraum.

Bei den Versuchen wurden unterschiedliche Sprengstoffe gezündet, so dass die Schwaden in ihrer Zusammensetzung stark variieren. Da für die Auswertung der Versuche ausschließlich die Konzentrationsdifferenz der Schwadenbestandteile CO , NO und NO_2 relevant ist, ist dies für die geplanten Messungen grundsätzlich ohne Bedeutung. Jedoch werden einige der Versuche mit emissionsarmen Sprengstoffen, deren Nitrosegasgehalt in den Schwaden sehr gering ist, durchgeführt.

Als Einschluss dient ein 1.000 mm langes Stahlrohr mit 17,5 mm Wandstärke und 35 mm Innendurchmesser. Dadurch ist das Sprengstoffvolumen sowie der Einschluss bei den einzelnen Testsprengungen konstant, die

Ladedichte, und damit die Sprengstoffmasse, variiert jedoch durch den Einsatz von unterschiedlichen Sprengstoffen während der Versuchssprengungen.

Der Versuchsablauf folgte bei allen Versuchen demselben Schema. Direkt nach der Zündung durch den Sprengbeauftragten wird die Tür des Sprengkanals geschlossen und die Schwaden werden ausgewettert. Zeitgleich wird das Bedüsungssystem durch Einschalten der Pumpe gestartet. Nach sechs Minuten wird das Versuchsgelände freigegeben und die Bedüsung wird abgeschaltet. Während die beiden Messgeräte zur Speicherung der Daten ausgelesen und zurückgesetzt werden, wird der Schwadenmesskanal gereinigt um vorhandene Absorptionslösungsreste im Kanal vor der nachfolgenden Messung zu entfernen.

7.1.2 Ergebnisse

Zur Auswertung der Messdaten wird für jeden Versuch die prozentuale Abnahme der betrachteten Schwadenkomponenten von Messpunkt 1 zu Messpunkt 2 bestimmt. Da einerseits die NO- und NO₂-Eingangskonzentrationen durch die unterschiedlichen Sprengstoffe stark schwanken und somit die Absolutabnahmen einzeln betrachtet nicht vergleichbar sind, und andererseits eine Verdünnung der Schwaden durch die Querschnittsvergrößerung von der Lutte zum Kanal und der darin zu Beginn befindlichen Luft stattfindet, muss die die Abnahme der Nitrosegase im Vergleich zur CO-Abnahme betrachtet werden.

Unter der Annahme, dass in den Schwaden keine Reaktion stattfindet, müssen alle Schwadenbestandteile von Messstelle 1 zu Messstelle 2 allein durch die Verdünnung im selben Verhältnis abnehmen. Da bekannt ist, dass NO mit Umgebungssauerstoff zu NO₂ reagiert, muss die NO-Konzentration zwischen den Messstellen stärker abnehmen als die CO, da zusätzlich zur Verdünnung eine Reduzierung des NO durch diese Reaktion stattfindet. Im Gegensatz dazu muss die Abnahme an NO₂ zwischen den Messstellen geringer sein als die des CO, da die Neubildung aus NO und Sauerstoff der Verdünnung etwas entgegen wirkt.

Tabelle 18 (Seite 86) zeigt die Ergebnisse der ohne Bedüsung durchgeführten Referenzmessungen. Bei allen Messungen sank die NO-Konzentration stärker als die CO-Konzentration. Die NO₂-Konzentration nahm hingegen bei vier von fünf Messungen weniger ab als die des Kohlenstoffmonoxids. Diese vier Messungen zeigen das nach der Gleichgewichtsreaktion von NO und NO₂, Formel (8), erwartete und beschriebene Verhalten. Das Ergebnis von Messung 1 kann nicht zweifelsfrei begründet werden.

Tabelle 18: CO, NO und NO₂-Abnahmen ohne Bedüsung

Versuch (Nummer)	Abnahme CO	Abnahme NO	Abnahme NO ₂
1	-21,0 %	-23,3 %	-30,5 %
2	-22,4 %	-27,4 %	-16,9 %
3	-7,0 %	-13,7 %	-0,8 %
4	-9,9 %	-20,0 %	-6,6 %
5	-30,9 %	-38,9 %	-6,2 %

Bei sieben Messungen mit 1%-iger Natriumsulfitlösung wurde bei zwei Versuchen eine sehr geringe NO₂-Konzentration von ≤ 1 ppm bereits an Messstelle 1 gemessen. Ebenfalls zeigten diese Messungen eine unterdurchschnittliche NO-Konzentration. Auf Nachfrage wurde seitens des Unternehmens bestätigt, dass bei diesen beiden Versuchen ein emissionsarmer Sprengstoff verwendet wurde. Aufgrund der geringen NO_x-Belastung der Schwaden werden diese beiden Versuche in der Auswertung nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse der fünf verbleibenden Messungen zeigt Tabelle 19. Sowohl die NO- als die auch NO₂-Konzentration nimmt in den Messungen stärker ab als die des Kohlenstoffmonoxids.

Tabelle 19: CO, NO und NO₂-Abnahmen bei Bedüsung (1% Na₂SO₃)

Versuch (Nummer)	Abnahme CO	Abnahme NO	Abnahme NO ₂
1	-16,0 %	-23,2 %	-22,8 %
2	-18,5 %	-26,1 %	-22,8 %
3	-15,3 %	-25,6 %	-21,1 %
4	-5,4 %	-18,3 %	-8,8 %
5	-32,9 %	-40,9 %	-46,9 %

Weitere acht Messungen wurden mit 2%-iger Natriumsulfitlösung durchgeführt, die Ergebnisse sind in Tabelle 20 auf Seite 87 dargestellt. Wie bei den vorherigen Messungen sinkt der NO-Gehalt bei allen Messungen stärker als der des Kohlenstoffmonoxids. Bei sechs der acht Messungen trifft dies auch auf NO₂ zu. Bei zwei Messungen hingegen nimmt das NO₂ im Verhältnis zum CO

weniger stark ab. Für Versuch 1 kann eine geringe NO₂-Eingangskonzentration als möglich Erklärung herangezogen werden. Bei dieser Messung wurde ein emissionsarmer Sprengstoff getestet, die Eingangskonzentration des NO₂ lag jedoch etwas über der Grenze von 1 ppm, so dass dieser Versuch in die Auswertung mit einbezogen wird. Für Versuch Nummer 6 kann keine Begründung gegeben werden.

Tabelle 20: CO, NO und NO₂-Abnahmen bei Bedüsung (2% Na₂SO₃)

Versuch (Nummer)	Abnahme CO	Abnahme NO	Abnahme NO ₂
1	-20,1 %	-26,2 %	-12,1 %
2	-6,3 %	-16,7 %	-12,9 %
3	-20,1 %	-29,9 %	-27,0 %
4	-25,1 %	-33,0 %	-37,1 %
5	-34,4 %	-44,8 %	-44,8 %
6	-34,2 %	-41,1 %	-31,7 %
7	-29,8 %	-40,2 %	-36,9 %
8	-22,5 %	-31,1 %	-25,9 %

7.2 In-situ Messungen im Sprengvortrieb unter Tage

In einem weiteren Schritt werden Messungen im Sprengvortrieb unter Tage durchgeführt. Das Konzept für die Messungen sowie die dafür genutzte Sprüheinrichtung ist in Kapitel 5.4 (an Seite 58) beschrieben. Im folgenden Teil werden die Bestimmung der erforderlichen Absorptionsmittelkonzentration zur Anpassung an die Sprengstoffmenge, die Situation vor Ort zum Zeitpunkt der Messungen sowie die Ergebnisse dieser aufgezeigt.

7.2.1 Bestimmung der Absorptionsmittelkonzentration

Im Vorfeld der Messungen wird seitens des Betreibers mitgeteilt, dass an dem für die Messungen vorgesehenen Betriebspunkt pro Abschlag 100 kg Wettersprengstoff der Klasse I gezündet wird. Das Schwadenvolumen wird analog zu den Versuchen beim Sprengstoffhersteller mit 2 Liter NO_x pro

Kilogramm Sprengstoff angenommen. Aufgrund der Messungen zur Schwadenzusammensetzung für das Prüfgas der Laborversuche (vgl. Kapitel 5.1.3, ab Seite 44) ist bekannt, dass der NO_2 -Anteil am Gesamt- NO_x etwa 10% beträgt.

Da die zulässige Menge an Absorptionsmittel durch das Unternehmen auf 2 l/min begrenzt ist (vgl. Kapitel 5.4.1, Seite 60), muss die Konzentration des eingesetzten Absorptionsmittels angepasst werden. Auf Grundlage dieser Daten wird die benötigte Konzentration der Absorptionslösung bestimmt, hierzu wird eine Berechnungstabelle erstellt (Abbildung 28). Dabei wird die Natriumsulfitmenge so ausgelegt, dass sie ausreicht, um 100% des NO_2 abzuscheiden.

Freie Eingabe:		Ergibt sich aus Eigabewerten:	
Molmasse Natriumsulfit::	126,04 g/mol	Ges. Nitrosegase:	200 l
Sprengstoffmenge:	100 kg	Davon NO_2 :	20 l
Schwadenvolumen NO_x	2 l/kg	entspricht:	0,89 Mol
Anteil NO_2 :	10 %		
Konzentration Na_2SO_3 :	1,13 %	Na_2SO_3 benötigt:	1,78 Mol
Bedüsungsdauer:	10 min	entspricht:	224,94 g
↓			
Benötigte Lösung:		19,91 l	
Benötigter Durchfluss:		1,99 l/min	

Abbildung 28: Berechnungstabelle Natriumsulfitkonzentration

Aus dieser Tabelle ergibt sich mit den gegebenen Parametern eine Mindestkonzentration von 1,13 Gew.-% Natriumsulfit bei 10 Minuten Bedüsungsdauer. Zum Ausgleich von Schwankungen im Ansaugverhalten durch gegebenenfalls vorhandene Druckschwankungen in der Wasserversorgung vor Ort wird die Konzentration im Vorlagebehälter so eingestellt, dass die Absorptionslösung an den Düsen 1,3 Gew.-% beträgt.

Die Versuche zum Ansaugverhältnis der Ejektoren zeigen, dass sie bei einem Durchfluss von 1 l/min an jedem der beiden Ejektoren 17% des ausgehenden Gesamtvolumenstroms aus dem Vorlagebehälter saugen. Damit ergibt sich nach Formel (9) eine benötigte Vorlagekonzentration von 7,65 Gew.-% Natriumsulfit. Die maximale Löslichkeit von Natriumsulfit in Wasser bei 20°C beträgt 18 Gew.-%, somit ist dies erfüllbar.

7.2.2 Situation vor Ort

Das Messkonzept (vgl. Kapitel 5.4, ab Seite 58) sieht drei Dräger X-am® 5000 Messgeräte vor, eines im Abstand von 50 m zur Ortsbrust und zwei Geräte im Abstand von 110 m. Am ersten Messpunkt wird das Messgerät in einer Höhe von 2,4 m über der Sohle und 0,9 m vom rechten Stoß (in Auffahrungsrichtung) entfernt montiert. In diesem Bereich herrscht mit 0,8 m/s die größte Strömungsgeschwindigkeit im Querschnitt und damit die höchste Schwadenkonzentration. Am zweiten Messpunkt wird ebenfalls in 2,4 m Höhe über der Sohle gemessen. Dabei werden die beiden Messgeräte im Abstand von 0,9 und 3,0 m vom rechten Stoß entfernt positioniert. Aufgrund der Durchmischung der Wetter durch im Querschnitt vorhandene Einbauten und abgestelltes Material ist hier der Bereich der höchsten Konzentrationen nicht vorherzusagen, an beiden Stellen herrscht mit 0,7 m/s eine identische Wettergeschwindigkeit. Diese ist die größte im Querschnitt gemessene Geschwindigkeit. Die Messungen der Wettergeschwindigkeiten erfolgen mittels Flügelradanemometer.

7.2.2.1 Bedüsungssystem

Kurzfristig vor den Messungen stellt sich heraus, dass keine geeignete Pumpe zur Verfügung steht um den geforderten Eingangsdruck von 2,8 MPa zu erzeugen, so dass die Versuche mit einem Leitungsdruck von 1,2 MPa im Zulauf der Bedüsungseinrichtung durchgeführt werden. Bei diesen Druckverhältnissen können die ursprünglich geplanten Düsen lediglich einen Volumenstrom von 0,24 l/min bereitstellen. Daher werden kurzfristig die Düsen gegen Flachstrahldüsen des Typs 612.367.30 desselben Herstellers getauscht, welcher laut Datenblatt bei den gegebenen Druckbedingungen im Zulauf einen Volumenstrom von 0,52 l/min liefern kann, der dabei an den Düsen erreichte Druck betrug 0,14 MPa. Das angestrebte Tröpfchenspektrum kann durch den Düsentausch und geringen Sprühdruk nicht realisiert werden. Da der Volumenstrom durch den Düsentausch dem der Vorversuche zum Ansaugverhalten der Ejektoren entspricht treten keine Änderungen in dem im Vorfeld bestimmten Ansaugverhältnis der Ejektoren auf. Die erforderliche Konzentration der Vorlage beträgt daher trotz des geänderten Düsentyps weiterhin 7,65 Gew.-%.

Montiert wurde das System in einer Höhe von 3,8 m an der Brüstung einer pneumatisch verfahrbaren Arbeitsbühne, welche an einer Schiene hängend mit zunehmendem Vortrieb nachgeführt wird. Dadurch ergibt sich ein konstanter Abstand zur Ortsbrust. Abbildung 29 (Seite 90) zeigt die Montagesituation.

Eingeschaltet wird das System beim Zurückziehen der Belegschaft vom Sprengort, sobald alle Personen außer dem Versuchsleiter und dem Sprengbeauftragten den Bedüsungsbereich verlassen haben. Dazu wird die Wasserzuleitung zum Bedüsungssystem über einen 15 m hinter der Arbeitsbühne befindliches Kugelhahnventil geöffnet, die beiden Personen ziehen sich ebenfalls zur Zündstelle zurück. Bis zur Zündung vergehen etwa zehn Minuten.

Beim Zurückkehren der Belegschaft an das Sprengort ist die Absorptionsmittelvorlage bereits leer, es wird ausschließlich Wasser verdüst. Somit wird ein Kontakt von Personen mit dem Absorptionsmittel ausgeschlossen. Obwohl es gesundheitlich unbedenklich wäre, ist ein Kontakt aufgrund des extrem bitteren Geschmacks des Absorptionsmittels möglichst zu vermeiden.

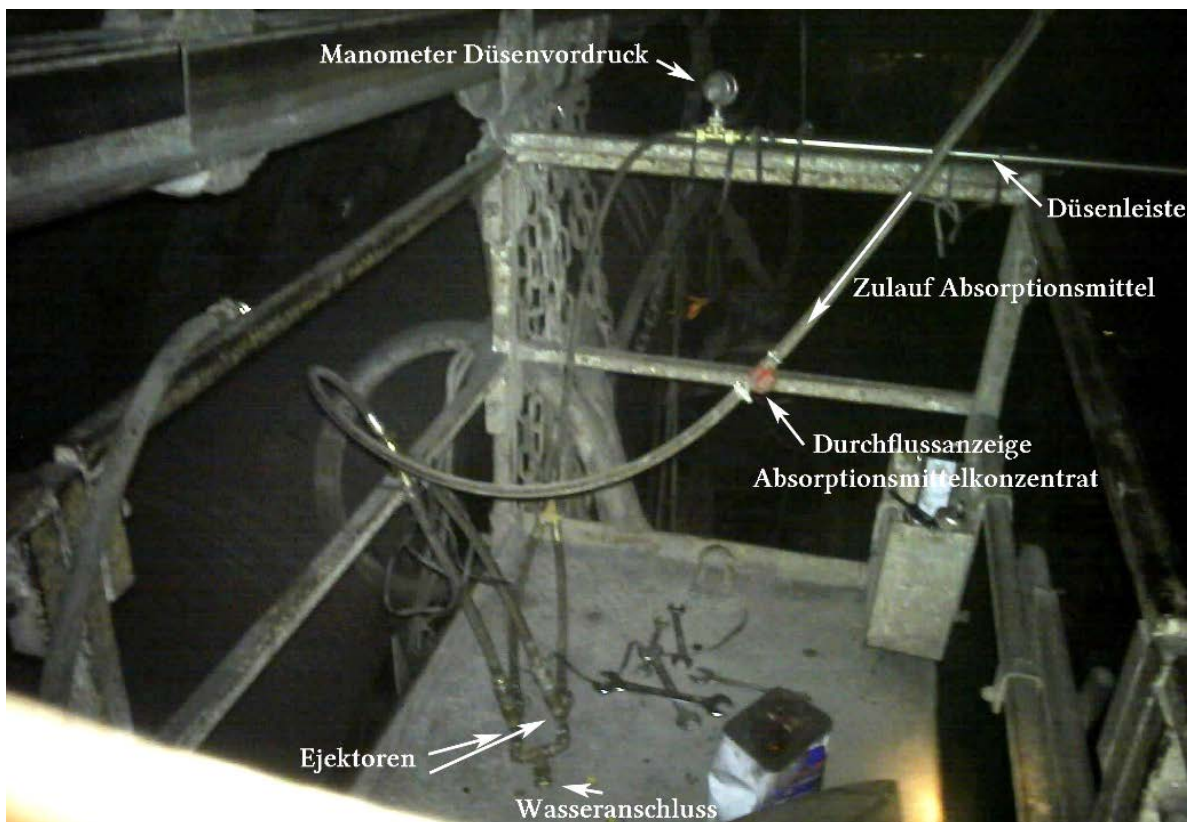


Abbildung 29: An Arbeitsbühne montiertes Bedüsungssystem

Abbildung 30 auf Seite 91 zeigt links die Befestigung der Düsenleiste an der Brüstung der Bühne, rechts die Aufhängung des Vorlagebehälters mit angeschweißtem Kugelhahnventil. Der Abgehende Schlauch führt über einen Y-Verteiler zu den Ejektoren (siehe Kapitel 5.4.1, Seite 60).



Abbildung 30: Befestigung der Düsenleiste (links) und des Vorlagebehälters (rechts)

7.2.2.2 Situation im Vortrieb

Zum Zeitpunkt der Messungen sind etwa 1700 m Strecke aufgeföhren, der Vortrieb befindet sich in einer Störungszone mit gebrächem Gebirge. Der Zustand des Gebirges änderte sich von Abschlag zu Abschlag, so dass während des Zeitraumes der Messungen Abschlüge zwischen 0,8 und 3,0 m gesprengt werden. Die eingesetzte Sprengstoffmenge variierte dabei zwischen 25 kg und 85 kg Wettersprengstoff der Klasse I und 0 bis 20 m Wettersprengschnur mit 6 g Nitropenta pro Meter Schnur. Damit liegt die tatsächliche Sprengstoffmenge in allen Versuchen unter der Berechnungsgrundlage von 100 kg. Da die eingesetzte Sprengstoffmenge erst bei der Ankunft des Sprengbeauftragten am Sprengort festgelegt wurde, konnte die Konzentration des Absorptionsmittels nicht spezifisch auf jeden Abschlag angepasst werden.

Aufgrund eines besonders großen Ausbruchs befand sich im Abstand von (zu Beginn der Messungen) 65 m zur Ortsbrust ein Bereich von etwa 5 m Länge, in dem ausschließlich der Stahlbogenausbaa mit Verzugsmatten fertiggestellt war. Montage von Gewebeplanen und Baustoffhinterfüllung erfolgte hier noch nicht, so dass sich durch diesen offenen Bereich eine unklare Bewetterungssituation ergab. Die Temperatur schwankt während des Messzeitraums zwischen 21 und 24°C im Bereich der Messstrecke, die Frischwettermenge vor Ort beträgt 12,6 bis 14,4 m³/s.

Trotz der beschriebenen Situation in Bezug auf die Bewetterung, die technische Ausstattung und die Sprengstoffmengen konnten die Messungen mit den beiden in Abbildung 17 (Seite 59), Kapitel 5.4 beschriebenen Messstellen durchgeführt werden. Der erste Messpunkt ist 50 m vom Sprengort entfernt, 5 m dahinter ist die Bedüsungseinrichtung montiert. Der zweite Messpunkt liegt bei 110 m. Dies ist so weit hinter dem nicht vollständig ausgebauten Bereich, dass dort wieder eine gleichmäßige Wetterströmung vorliegt.

7.2.3 Ergebnisse der In-situ Messungen

Es konnten aufgrund betriebsbedingter Verzögerungen wegen der unvorhersehbaren Gebirgsbedingungen im Versuchszeitraum von insgesamt dreieinhalb Wochen lediglich drei Messungen mit Bedüsung sowie vier Messungen ohne Bedüsung durchgeführt werden. Zur Darstellung der Ergebnisse wird, analog zu den Versuchen am Sprengkanal, die prozentuale Reduzierung der gemessenen Schwadenkomponenten zwischen Messstelle 1 und Messstelle 2 dargestellt. Beide Messgeräte am zweiten Messpunkt zeichneten annähernd identische Messwerte auf, für die Auswertung wurde das Gerät mit den höheren Werten gewählt. Tabelle 21 und Tabelle 22 zeigen die Ergebnisse der Messungen.

Tabelle 21: Abnahme der Schwadenkomponenten zwischen Messstelle 1 (50 m) und Messstelle 2 (110 m) ohne Bedüsung

Versuch (Nummer)	Abnahme CO	Abnahme NO	Abnahme NO ₂
1	-35,8%	-38,3%	-26,5%
2	-55,5%	-63,7%	-57,6%
3	-46,0%	-51,3%	-44,4%
4	-65,5%	-68,0%	-65,7%

Tabelle 22: Abnahme der Schwadenkomponenten zwischen Messstelle 1 (50 m) und Messstelle 2 (110 m) mit Bedüsung

Versuch (Nummer)	Abnahme CO	Abnahme NO	Abnahme NO ₂
1	-54,1%	-60,9%	-51,0%
2	-38,6%	-50,1%	-51,9%
3	-29,6%	-43,0%	-50,0%

Tabelle 21 zeigt die Ergebnisse der Versuche ohne Bedüsung mit Absorptionsmittel. Die Konzentration von NO sinkt bei allen Messungen etwas stärker als die des CO. Die Konzentration von NO₂ sinkt bei zwei Messungen weniger als die des CO, bei den beiden anderen Messungen minimal stärker. Bei der Betrachtung von Tabelle 22 kann für die Messungen 2 und 3 festgestellt werden, dass die Abnahme der NO_x, insbesondere NO₂, prozentual deutlich höher ist als die des Kohlenstoffmonoxids. Hier scheint eindeutig eine Reaktion mit dem verdüsten Absorptionsmittel vorzuliegen. Das Ergebnis von Messung 1 beruht auf einem Fehler in der Bedüsungseinrichtung. Die Anlage versprühte bei diesem Versuch ausschließlich Wasser, durch eine verstopfte Leitung konnte kein Absorptionsmittel aus dem Vorlagebehälter angesogen werden. Die Konzentrationsabnahmen entsprechen denen der Messungen ohne Bedüsung.

8 Interpretation und Bewertung der Ergebnisse

Aufbauend auf den Ergebnissen der vorhergehenden Kapitel folgt in diesem Kapitel die Auswertung der erzielten Ergebnisse. Zunächst erfolgt die Bewertung der Messungen zur Absorption von NO_x mit einem Bedüsungssystem. Im Anschluss folgt die Bewertung des Systems in Bezug auf die in Kapitel 1 definierten Anforderungen.

8.1 Absorptionsmessungen

Im Folgenden werden sowohl die Labormessungen zur Absorptionsmittelauswahl als auch die Messungen an Sprengschwaden bewertet.

8.1.1 Laborversuche

Die im Rahmen der Absorptionsmittelauswahl durchgeführten Versuche in der Absorptionsmesszelle zeigen für die eingesetzten Stoffe stark abweichende Abscheideergebnisse, wie in Kapitel 6.5, ab Seite 77 ausführlich dargelegt ist. Dabei zeigen die beiden getesteten Lösungen, bei denen eine chemische Reaktion mit einem Absorptionsmittel abläuft, eine deutlich schnellere Reduktion an NO_x , insbesondere NO_2 , als die Versuche mit Wasser und Wasserstoffperoxid, bei denen die Absorption ausschließlich auf dem Lösen des NO_x in der Flüssigphase basiert. Zurückzuführen ist dies auf Gleichung (7), Seite 19, welche die Teilchenstromdichte in Abhängigkeit des Konzentrationsgradienten beschreibt. Durch das Lösen des NO_2 im Tropfen steigt die Konzentration an der Phasengrenze im Tropfen an, wodurch der Konzentrationsgradient zwischen Flüssig- und Gasphase sinkt. Dies wiederum verlangsamt den weiteren Löseprozess. Weiterhin neigt die in der wässrigen Phase gebildete Salpetrige Säure zum Zerfall in Salpetersäure und NO (vgl. Kapitel 6.1, ab Seite 67).^[Falbe 1999] Das NO wird in die Gasphase abgegeben, wo es wiederum mit dem Umgebungssauerstoff zu NO_2 reagieren kann. Besteht die Flüssigphase jedoch aus einem Absorptionsmittel, welches die Nitrosen Gase direkt nach dem Lösen chemisch umsetzt (Chemiesorption), kann die Konzentration von NO_x im Tropfen nicht ansteigen und der Konzentrationsgradient bleibt erhalten, bzw. sinkt ausschließlich durch die fallende Konzentration in der Gasphase.

Sowohl das Verdüsen von Natronlauge als auch Natriumsulfitlösung führt in der Messzelle zu einer deutlichen NO_x -Abnahme, wie in Tabelle 16, Seite 79, dargestellt ist. Bei dem Einsatz von 1 Gew.-% Natriumsulfit in Wasser kann innerhalb weniger Minuten eine vollständige Abscheidung von NO_2 festgestellt

werden. Das Sinken der Konzentration zeigt, dass beide getesteten Stoffe Stickstoffdioxid schneller Abscheiden als es durch NO und Sauerstoff nachgebildet wird.

Die erzielten Laborergebnisse zeigen, dass eine Reduktion von Nitrosen, insbesondere NO₂, in einem Gasgemisch mit einem NO_x-Gehalt im niedrigen ppm-Bereich, durch Bedüsung mit Absorptionsmitteln unter Umgebungsbedingungen grundsätzlich möglich ist. Weiterhin werden die Beobachtungen von Takeuchi et al. (1977) und Y. Sun et al. (2017), welche im Rührbehälter und mit höheren NO_x-Eingangskonzentrationen erzielt wurden, auch unter den Bedingungen der im Rahmen dieser Untersuchung durchgeführten Versuche bestätigt: Bei der Abscheidung von NO und NO₂ aus Gasgemischen durch Na₂SO₃-Lösungen sinkt die NO-Konzentration im Gasgemisch deutlich schneller, solange sich NO₂ in der Gasphase befindet.

Aufgrund der im Labor gewonnenen Erkenntnisse, in Verbindung mit den toxikologischen Eigenschaften der eingesetzten Stoffe, wird Natriumsulfit als Absorptionsmittel für die Praxistests ausgewählt.

8.1.2 Absorptionsmessungen mit Sprengschwaden

Das Ziel der Messungen im Schwadenkanal und im Streckenvortrieb unter Tage ist die Bestätigung der Übertragbarkeit der Laborergebnisse auf reale Sprengschwaden und Einsatzbedingungen.

8.1.2.1 Messungen am Sprengtunnel

Aufgrund des Einsatzes unterschiedlicher Sprengstoffe während der Messungen am Sprengtunnel konnten in Bezug auf die Schwadenzusammensetzung keine konstanten Versuchsparmeter eingehalten werden. Unter anderem wurden neben am Markt erhältlichen Sprengstoffen auch neue, emissionsarme Varianten aus der Forschung eingesetzt. Die Eingangskonzentration von NO bei den Versuchen schwankte dadurch etwa um den Faktor 3 zwischen den einzelnen Messungen, die des NO₂ um den Faktor 5, daher sind die einzelnen Messungen untereinander nicht vergleichbar. Auch wird sich die Zusammensetzung in Bezug auf weitere Gaskomponenten in den Schwaden zwischen den Sprengstoffen unterscheiden, Einflüsse möglicher, nicht messtechnisch erfasster Komponenten auf die Reaktion und/oder Messtechnik können nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Trotz dieser nicht-idealen Bedingungen zeigen die Ergebnisse der Versuche am Schwadenkanal, wie in Kapitel 7.1.2 (ab Seite 85) dargestellt, einen deutlichen

Einfluss der Bedüsung auf die NO_x -Konzentration in der Messstrecke. Ohne Bedüsung weisen 80% der Referenzmessungen (vier von fünf) eine im Verhältnis zum Kohlenstoffmonoxid geringere prozentuale NO_2 -Abnahme auf, da kontinuierlich NO und O_2 zu NO_2 reagieren, was der Verdünnung und damit der Konzentrationsabnahme des NO_2 entgegenwirkt. Im Gegensatz dazu zeigen 85% der Messungen (11 von 13) mit Natriumsulfit-Bedüsung eine stärkere Abnahme der NO_2 -Konzentration als die des Kohlenstoffmonoxids.

Insgesamt sinkt die NO_2 -Konzentration bei den in Kapitel 7.1 (ab Seite 83) vorgestellten Versuchen mit Bedüsung im Mittel um $0,91 \pm 0,44$ ppm zwischen den beiden Messstellen. Die fünf Referenzmessungen ohne Bedüsung zeigen im Mittel eine Abnahme von $0,42 \pm 0,34$ ppm. Dieser Unterschied erscheint im Vergleich zu den Laborergebnissen realistisch, bei denen innerhalb von 30 s eine Reduktion um 0,6 ppm beim Einsatz von 1%-iger Natriumsulfitlösung erreicht wurde. Die Mittelwerte der NO_2 -Eingangskonzentrationen sind dabei sehr ähnlich, weisen aufgrund der Schwankungen in der Schwadenzusammensetzung jedoch eine hohe Standardabweichung auf.

Daraus wird geschlossen, dass grundsätzlich die Übertragbarkeit der Laborergebnisse auf reale Sprengschwaden gegeben ist und es einen positiven Einfluss des Absorptionsmittels auf das NO_2 im Sinne des Forschungsziels gibt. Ein Unterschied in der NO_2 -Konzentrationsabnahme aufgrund der Erhöhung der Absorptionsmittelkonzentrationen von 1 auf 2 Gew.-% Na_2SO_3 ist nicht feststellbar. Auch kann Aufgrund der, im Verhältnis zum NO_2 , deutlich langsameren NO -Abscheidung (vgl. Tabelle 16, Seite 79) kein Einfluss auf die Abnahme der NO -Konzentration festgestellt werden. Die realisierte Kontaktzeit von etwa 37 s lässt hier zusammen mit den Schwankungen der Schwadenzusammensetzung keine Auswertung zu.

8.1.2.2 Messungen unter Tage

Als letzter Schritt zur Überprüfung der Machbarkeit der NO_x -Abscheidung durch Bedüsung erfolgte die Übertragung der Versuche auf eine reale Einsatzsituation unter Tage. Im Versuchszeitraum konnten drei Messungen mit Bedüsung und vier Messungen ohne Bedüsung durchgeführt werden. Aufgrund der stark schwankenden Sprengstoffmenge und des aufgrund der Störung nicht konstanten Einschlusses der Sprengladungen sind die Ergebnisse der Einzelmessungen untereinander nicht vergleichbar in Bezug auf die Schwadenmenge und -zusammensetzung.

Bei einem Vergleich der Ergebnisse vom Sprengtunnel und aus dem Streckenvortrieb ist erkennbar, dass die Messungen ohne Bedüsung unter Tage ein anderes Verhalten in Bezug auf die NO_2 -Abnahme zeigen als die Versuche im Schwadenkanal. Drei von vier Messungen zeigen, dass die Konzentration von NO_2 ähnlich stark abnimmt wie die des Kohlenstoffmonoxids, trotz der Umwandlung von NO zu NO_2 . Dies bedeutet, dass ein Teil des Stickstoffdioxids zwischen beiden Messpunkten auch ohne Bedüsung aus den Wetter abgeschieden wird. Eine ähnliche Beobachtung veröffentlichten Mainiero et al. (2006). Sie führten Versuche zur Messung von Nitrosegasen in Sprengschwaden in einer untertägigen Sprengkammer durch und zeichneten die NO und NO_2 -Konzentrationen über einen Zeitraum von 73 Minuten auf. Die Messwerte zeigten, dass NO_2 entgegen den theoretischen Überlegungen nicht im selben Maße zunahm wie NO abnahm. Als Erklärung dafür wird die Abscheidung von NO_2 an feuchten Oberflächen in der Sprengkammer gesehen. Diese Erklärung erscheint auch für die hier vorliegenden Messungen plausibel. Im Bereich der Messstrecke, als auch davor und dahinter, sind feuchte Bereiche auf der Sohle und am Stoß vorhanden. Weiterhin befindet sich bei jeder Zündung Standwasser auf der Sohle vor der Ortsbrust. Dieses gelangt durch die Detonation zerstäubt in die Wetter und könnte sich an den Oberflächen der Einbauten und Stöße absetzen, so dass sich das hier anschließend durchziehende NO_2 zum Teil lösen könnte.

Bei der ersten der drei durchgeführten Messungen mit Bedüsung kam es zu einer Verstopfung der Ansaugleitung aus dem Vorlagebehälter, so dass während des Versuchs ausschließlich Wasser verdüst wurde. Das Ergebnis (Messung 1 in Tabelle 22, Seite 92) zeigt ein ähnliches Verhalten der Gaskomponenten wie in den Versuchen ohne Bedüsung, ein Einfluss der Wasserbedüsung auf die Schwaden ist nicht feststellbar.

Im Gegensatz dazu zeigen die Messwerte der beiden Versuche mit funktionierender Konzentratan-saugung ein deutlich anderes Verhalten (Messungen 2 und 3 in Tabelle 22): Beide gemessenen Nitrosegaskomponenten nehmen innerhalb der Messstrecke wesentlich stärker ab als CO ; NO_2 jeweils stärker als NO . Dieses Ergebnis trotz der nicht ideal funktionierenden Bedüsungseinrichtung zu erzielen scheint eine Übertragbarkeit der Voruntersuchungen auf reale Einsatzbedingungen zu bestätigen. Da jedoch lediglich zwei Messungen mit Absorptionsmittelbedüsung zur Auswertung vorliegen, muss dieses Ergebnis ausschließlich als Hinweis, nicht als Beweis, angesehen werden.

8.2 Erfüllung der definierten Anforderungen

In Kapitel 3.2 (ab Seite 27) erfolgte die Definition von Anforderungen, welche von dem zu entwerfenden Konzept einzuhalten sind. In Kapitel 5.4.3 (ab Seite 64) wird bereits auf die Einhaltung der Anforderungen in Bezug auf die von der Anlage ausgehenden Gefährdungen eingegangen, in Kapitel 6.5 (ab Seite 77) auf die Gefährdungen durch das Absorptionsmittel und dessen Wirksamkeit.

In den folgenden Unterkapiteln werden diese Ergebnisse zusammengefasst, weiterhin wird die Umsetzung der verbleibenden Anforderungen, wie sie in Tabelle 3, Seite 30 gezeigt werden, diskutiert. Im Anschluss folgt eine tabellarische Darstellung zur Einhaltung der definierten Anforderungen.

8.2.1 Technische Anforderungen

Zunächst wird in diesem Unterkapitel dargestellt, in wiefern die definierten technischen Anforderungen durch das System erreicht werden. Die Sortierung erfolgt analog zu Kapitel 3.2.1 (ab Seite 27).

1. *Der Einsatz des zu entwickelnden Verfahrens muss den Nitrosegasgehalt in den Sprengschwaden im Abwetterstrom messbar reduzieren.*

In den künstlichen Schwaden, welche in den Laboruntersuchungen verwendet wurden, sind eindeutige und reproduzierbare Ergebnisse erzielt worden. Bei der Bedüsung von Gasgemischen mit Nitrosegaskomponenten mit einer 1 Gew.-% Natriumsulfitlösung kann NO_2 innerhalb von 5 Minuten vollständig abgeschieden werden, NO wird im gleichen Zeitraum um etwa ein Viertel reduziert.

Die Versuche im Sprengkanal als auch in-situ im Streckenvortrieb eines Steinkohlenbergwerks scheinen die Ergebnisse zu bestätigen, eine Machbarkeit der Abscheidung von Nitrosegaskomponenten aus realen Sprengschwaden erscheint realisierbar. Insbesondere NO_2 wird bei den Versuchen mit Bedüsung messbar stärker abgeschieden im Verhältnis zum Referenzgas CO als in den Messungen ohne Bedüsung.

2. *Die NO_x -Bestandteile der Sprengschwaden sollen durch das Verfahren dauerhaft aus den Wettern abgeschiedenen werden, ohne sie anschließend wieder freizugeben.*

Durch den Einsatz von Natriumsulfit als Absorptionsmittel werden die abgeschiedenen Stickoxide NO und NO_2 chemisch umgesetzt zu Natriumsulfat (Formeln (29) & (30)), dadurch werden sie dauerhaft aus dem

Wetterstrom entfernt. Beim Verdunsten des Wassers der Absorptionsmittellösung bleibt das Sulfat, zusammen mit nicht reagiertem Sulfit, als weißer, kristalliner Feststoff zurück.

3. *Die durch den Einsatz des zu entwickelnden Verfahrens im regulären Betriebsablauf auftretenden Verzögerungen sollen auf die geringstmögliche Dauer reduziert werden. Im Idealfall soll keine Verzögerung auftreten.*

Bei den durchgeführten Versuchen unter Tage mit dem Prototyp eines Bedüsungssystems sind keine Verzögerungen im Betriebsablauf durch die Anlage aufgetreten. Dies ist jedoch dadurch begründet, dass das Befüllen und die (De-)Montage des Vorlagebehälters vor und nach den Versuchen durch die Betreuer der Messungen und nicht durch das reguläre Personal vor Ort durchgeführt wurde. Der Zeitaufwand betrug in etwa 20 Minuten pro Versuch.

Es erscheint jedoch realistisch, ein System zu entwerfen, welches vollständig nachführbar gestaltet ist, inklusive der Vorlage, und welches von der Zündstelle aus geschaltet werden kann. Dadurch würden im regulären Betrieb auch ohne zusätzliches Personal keine Verzögerungen auftreten. In Abhängigkeit des Abstands vom Sprengort wäre eine automatische Nachführbarkeit beispielsweise über eine Montage an den Schienen des Energiezugs oder der Ausbaubühne denkbar. Bereits 1998 ist beispielsweise ein über den Energiezug nachführbares, wassertrogbasiertes Explosionsschutzsystem (SaarEx 2000) entworfen und im Steinkohlebergbau im Saarland eingeführt worden.^[Fuchs 2006; OBA Saarland 1999]

4. *Das zu entwickelnde Verfahren soll flexibel an unterschiedliche Einsatzbereiche und Betriebsbedingungen anpassbar sein.*

Grundsätzlich ist das System flexibel an unterschiedliche Situationen in Bezug auf den Streckenquerschnitt, die Bewetterung und Betriebsorganisation anpassbar. Ein Einsatz erscheint sowohl im Streckenvortrieb als auch in der Gewinnung möglich.

Eine grundsätzliche Bedingung ist jedoch, dass die Schwaden einem bekannten Weg durch das Grubengebäude folgen. Auch erscheint das Verfahren effektiver, je höher der NO₂-Anteil am Gesamt-NO_x der Schwaden ist. Einerseits ergibt sich daraus, dass die Schwaden erst an einem weiter vom Sprengort entfernten Punkt bedüst werden, an welchem bereits ein hoher Anteil des NO zu NO₂ reagiert ist. Andererseits nimmt dadurch

generell die Verdünnung zu, wodurch die Maximalkonzentration und damit der geschwindigkeitsbestimmende Konzentrationsgradient gesenkt wird. Weitere Überlegungen zur Übertragbarkeit auf unterschiedliche Einsatzbereiche folgen im Ausblick (Kapitel 9 ab Seite 107).

5. *Das Verfahren ist möglichst wartungsarm zu gestalten, so dass im regulären Betrieb kein hoher Zeit- und Personalaufwand entsteht.*

Der Wartungsaufwand des Prototyps beschränkte sich auf das Befüllen der Vorlage und das Anstecken der Verschlauchung vor den Versuchen. Wird ein vollständig nachführbares System mit größerer Vorlage entworfen, so fällt dieser Aufwand nahezu weg.

Grundsätzlich verursachen Bedüsungssysteme keinen hohen Wartungsaufwand, da es sich technisch gesehen um einfache Systeme mit geringer Fehleranfälligkeit handelt. Außerdem werden sie unter Tage bereits in unterschiedlichen Bereichen im Rahmen der Staubbeseitigung eingesetzt, so dass das Personal vor Ort mit derartigen Anlagen vertraut ist. Werden bei einem entsprechenden System, wie bei dem Prototyp, in dem Grubenbetrieb gängige Anschlüsse und Schläuche verwendet, so sind Ersatzteile in ausreichender Anzahl jederzeit im Betrieb vorhanden.

8.2.2 Sicherheitsbezogene Anforderungen

Neben den technischen Anforderungen wurden ebenfalls sicherheitsbezogene Anforderungen definiert. Analog zu der Reihenfolge in Kapitel 3.2.2 (ab Seite 28) wird in diesem Unterkapitel die Einhaltung der Anforderungen dargestellt.

1. *Die für das Verfahren erforderliche Technik darf keine Gefahrenquelle für Personen im Umfeld der Anlage darstellen.*

Wie in Kapitel 5.4.3 (ab Seite 64) aufgezeigt wird, ist der Prototyp des Bedüsungssystems so konzipiert, dass es keine zusätzliche Gefahrenquelle vor Ort für die Belegschaft darstellt. Es muss jedoch bei der Montage des Systems auf die Einhaltung der Vorgaben zur Sicherung der Komponenten vor Fallen und Verlegethinweise der Schläuche geachtet werden. Anlagenkomponenten (beispielsweise hängende Schläuche) dürfen nicht in den Fahrweg gelangen.

Die Anlage wurde an einer Arbeitsbühne mit Brüstung montiert, daher ist bei dem Hantieren mit dem Vorlagebehälter eine Absturzsicherung

gewährleistet. Obwohl die Anlage grundsätzlich mit der Bühne nachführbar ist, muss der Vorlagebehälter nach den Versuchen entfernt werden, da dieser am Streckenausbau befestigt ist. Auch die Verschlauchung wird vom Sprührohr gelöst und zwischen den Messungen, zum Schutz vor Knicken und anderer Beschädigung, in einer Standkiste vor Ort gelagert.

Grundsätzlich geht von einem sorgfältig montierten Bedüsungssystem keine Gefahr aus.

2. *Eingesetzte Chemikalien sowie sonstige Betriebsstoffe dürfen die Gesundheit der Belegschaft nicht gefährden.*

In Kapitel 6.5.2 (ab Seite 79) sind die Gefährdungspotentiale durch die unterschiedlichen getesteten Absorptionsmittel ausführlich dargestellt. Von dem zum Einsatz gekommenen Natriumsulfit sowie dem Reaktionsprodukt mit Stickstoffdioxid, Natriumsulfat, gehen demnach keine Gefährdungen für die Belegschaft aus. Dies gilt sowohl bei einem unbeabsichtigten Kontakt im Betrieb der Anlage als auch beim Transport des Stoffes unter Tage zum Einsatzort, beispielsweise durch Kontakt zu der Absorptionslösung in Folge eines undichten Transportbehälters.

3. *Die allgemeine Grubensicherheit darf durch das Vorhandensein und den Einsatz von Apparaten und Anlagentechnik zur Nitrosegasreduzierung nicht gefährdet werden.*

Von der Anlage geht keine Gefahr für die Grubensicherheit aus. Es werden ausschließlich Stahlkomponenten sowie für den Grubenbetrieb zugelassene, flammwidrige Schlauchleitungen verwendet. Es werden keine Bauteile verwendet, welche eine Zündquelle für Schlagwetter darstellen können. Bei der Montage wird die Erdung der Stahlkomponenten über einen leitenden Kontakt zur geerdeten Arbeitsbühne gewährleistet, der Vorlagebehälter ist über eine Kette am Stahlbogenausbau befestigt und geerdet.

Die Grubensicherheit wird durch ein derartiges Bedüsungssystem bei ordnungsgemäßer Montage entsprechend der Sicherheitsvorschriften und -empfehlungen nicht gefährdet.

4. *Die allgemeine Grubensicherheit darf durch das Vorhandensein und den Einsatz von chemischen Substanzen zur Nitrosegasreduzierung nicht gefährdet werden.*

Von Natriumsulfit, dem eingesetzten Absorptionsmittel, sowie von Natriumsulfat, dem Reaktionsprodukt des Na_2SO_3 mit NO_2 , gehen keine Gefahr für die Grubensicherheit aus, wie in Kapitel 6.5.3, Seite 81 aufgezeigt ist.

8.2.3 Zusammenfassung der Anforderungserfüllung

Basierend auf den beiden vorhergehenden Unterkapiteln 8.2.1 und 8.2.2 (ab Seite 99) wird die Erfüllung der in Kapitel 3.2 (ab Seite 27) definierten Anforderungen im Folgenden zusammengefasst. Tabellarisch dargestellt ist diese Übersicht der Anforderungserfüllung in Tabelle 23 gegeben.

Tabelle 23: Übersicht der Anforderungserfüllung

Anforderung	Priorität		Erfüllt	
	1	2	Ja	Nein
1) NO_x -Reduktion aus Sprengschwaden durch Abscheidung unter Tage	x		✓	
2) Keine verzögerte NO_x -Freisetzung		x	✓	
3) Keine Beeinflussung des Betriebsablaufs		x	✓	
4) Hohe Flexibilität und Anpassungsfähigkeit an Betriebssituationen unter Tage		x	(✓) ²⁰	
5) Geringer Wartungsaufwand des Systems		x	✓	
6) Keine Gefährdung des Personals durch Apparate- und Anlagentechnik	x		✓	
7) Keine Gefährdung des Personals durch verwendete Stoffe	x		✓	
8) Keine Gefährdung der Grubensicherheit durch Apparate- und Anlagentechnik	x		✓	
9) Keine Gefährdung der Grubensicherheit durch verwendete Stoffe	x		✓	

²⁰ Vergleich Kapitel 8.2.1, Seite 99 sowie Überlegungen in Kapitel 9.2, ab Seite 107

8.3 Fazit

Die im Rahmen der vorliegenden Untersuchung erzielten Messergebnisse zeigen, dass eine Abscheidung von Nitrosegasen im Bereich von parts-per-million aus Gasgemischen durch eine Absorptionsmittelbedüsung unter Umgebungsbedingungen möglich ist. Die Übertragbarkeit dieser Ergebnisse auf reale Sprengschwaden und Einsatzbedingungen scheint ebenfalls gegeben.

Alle weiteren definierten Anforderungen der Priorität 1 kann das in dieser Untersuchung entworfene Konzept zur Abscheidung von Nitrosegasen (vgl. Kapitel 3.2 ab Seite 27) vollständig erfüllen. Auch die Soll-Anforderungen (Priorität 2) werden fast vollständig erfüllt. In Bezug auf die Flexibilität gibt es einschränkende Überlegungen, wie in Kapitel 8.2 diskutiert wird.

Somit ist im Rahmen der Arbeit ein Konzept, inklusive eines Prototyps, erstellt worden, welches zukünftig die Wettertechnik bei der Einhaltung der Arbeitsplatzgrenzwerte bei untertägigen Sprengarbeiten unterstützen könnte. Durch den geringen Volumenstrom an Absorptionsmittellösung und die großflächige Verteilung der Tröpfchen erscheint dabei auch ein Einsatz in Grubenbetrieben möglich, in welchen wasserlösliche Rohstoffe gewonnen werden. Die Berechnung des erforderlichen Absorptionsmittelvolumenstroms sowie die Auswahl eines geeigneten Standorts in der Grube ist abhängig von den Bedingungen im Betrieb und kann im Rahmen dieser Arbeit nicht pauschal beantwortet werden. Noch notwendige, weitere Untersuchungen sowie Überlegungen zur Anpassung an unterschiedliche Einsatzbereiche werden im folgenden Kapitel diskutiert.

Die zum Bau einer entsprechenden Bedüsungsanlage notwendigen Komponenten sind am Markt verfügbar. Insbesondere für Grubenbetriebe, in welchen Schlagwetterschutz nicht beachtet werden muss, sind die Bauteile einfach zu beziehen, es sind grundsätzlich nur wenige Komponenten erforderlich:

- Vorlagebehälter
- Düsen und Düsenhalter
- Druckschläuche
- Pumpe

Weiterhin muss zum Betrieb das Absorptionsmittel verfügbar sein. Die Kenntnis des druckabhängigen Tröpfchenspektrums und Volumenstroms der eingesetzten Düsen, bzw. eine Auswahl der Düsen angepasst an die Situation

vor Ort in Bezug auf Wettergeschwindigkeit, erwartetem NO_x -Volumenstrom und Personal ist notwendig, um alle Anforderungen einhalten zu können.

Dennoch handelt es sich technisch betrachtet um ein einfaches, und mit wenig Aufwand zu installierendes System, welches zukünftig dazu beitragen kann, die aktuellen Auswetterzeiten auch bei Inkrafttreten der neuen Arbeitsplatzgrenzwerte einzuhalten. Längere Stillstandzeiten, welche sich negativ auf die Wirtschaftlichkeit der Bergwerksbetriebe auswirken, könnten somit reduziert werden.

9 Ausblick

In diesem Kapitel werden Empfehlungen und Anregungen für weiterführende Untersuchungen in Hinblick auf die Abscheideleistung der Absorptionslösung auf Sprengschwaden gegeben. Weiterhin erfolgt eine theoretische Betrachtung zur Anpassung bzw. Übertragbarkeit des Konzepts auf unterschiedliche Einsatzszenarien.

9.1 Weitere Untersuchung zur NO_x -Abscheidung

Um die Datengrundlage aus Messungen an Sprengschwaden in realen Bedingungen unter Tage zu erweitern wird vorgeschlagen, weitere Messungen durchzuführen. Dazu sollte idealerweise ein Sprengbetrieb gefunden werden, an welchem über einen längeren Zeitraum unter gleichbleibenden Bedingungen in Bezug auf Sprengstoffart und -menge, Bewetterung und Geologie gemessen werden kann. Wenn die Möglichkeit für längerfristige Versuchsreihen gegeben ist, wäre auch eine Messung zum Einfluss der Absorptionsmittelkonzentration empfehlenswert. In den am Schwadenkanal durchgeführten Versuchen konnte kein Einfluss auf die Absorption bei einer Konzentrationssteigerung von 1 auf 2 Gew.-% Natriumsulfit festgestellt werden, wobei dadurch das Absorptionsmittel deutlich im Überschuss vorlag. Gelingt es, das Absorptionsverhalten in Abhängigkeit des $\text{NO}_x / \text{Na}_2\text{SO}_3$ -Verhältnisses unter realen Einsatzbedingungen zu ermitteln, ließe sich die Konzentration des Absorbens so einstellen, dass ein Optimum zwischen NO_x -Absorption und Absorptionsmittelkosten für den jeweiligen Einsatzzweck bestimmt werden kann.

9.2 Potentielle Einsatzmöglichkeiten

In einem weiteren Schritt muss ein Bedüsungssystem entwickelt werden, welches dauerhaft vor Ort verbleiben und zuverlässig bei jeder Sprengung zum Einsatz kommen kann. Da ein derartiges System auf die jeweiligen Einsatzbedingungen vor Ort in Abhängigkeit von Faktoren wie der Art der Sprengung, Sprengstoffmenge und -art, Wetterführung, Aufenthaltsorte von Personen, räumlichen Gegebenheiten und Energie- und Wasserversorgung angepasst werden muss, kann kein Universalsystem vorgeschlagen werden. Im Folgenden werden potentielle Einsatzbereiche einer Bedüsung von Sprengschwaden zum Zweck der Nitrosegasabscheidung diskutiert. Auch soll die Möglichkeit zur Reduktion von Stickoxiden in Emissionen älterer Dieselmotoren betrachtet werden, da diese ebenfalls eine große NO_x -Quelle unter Tage darstellen können.

9.2.1 Einsatzmöglichkeiten in Sprengschwaden

Sprengungen werden in einem Bergwerk zu unterschiedlichsten Zwecken durchgeführt, beispielsweise zur Streckenauffahrung, zur Rohstoffgewinnung, zur Auffahrung von Großräumen oder Blindschächten. Unabhängig vom Anlass der Sprengung entstehen jedoch Sprengschwaden, welche in Abhängigkeit des Sprengstoffs unterschiedliche NO_x -Mengen enthalten. Im Folgenden wird der Einsatz von Bedüsungsanlagen bei unterschiedlichen Sprengsituationen diskutiert.

9.2.1.1 Streckenauffahrung

Bei einer Streckenauffahrung handelt es sich grundsätzlich um einen Bereich mit Sonderbewetterung. Unterschieden werden müssen dabei die Varianten der saugenden und blasenden Bewetterung sowie die Kombination aus beiden Verfahren.

Bei der blasenden Bewetterung werden Frischwetter durch die Lutte nach vor Ort geführt und strömen durch die Strecke ab. Bei Sprengungen werden die Sprengschwaden dadurch verdünnt und durch die Strecke geführt. Für die im Streckenvortrieb arbeitende Belegschaft heißt dies, dass sie während und nach der Sprengung entweder die Strecke verlassen und den Frischwetterbereich aufsuchen (bei kürzeren Streckenlängen) oder sich in ausreichender Entfernung zum Sprengort in Schwadenbunkern aufhalten müssen.

Bei saugender Bewetterung werden vor Ort Wetter durch die Lutte abgesogen, Frischwetter strömen durch den bislang aufgefahrenen Teil der Strecke nach. Dabei ist zu beachten, dass am Streckeneintritt ausreichend Frischwetter zur Verfügung stehen, außerdem müssen die vor Ort abgesaugten Wetter in den Abwetterbereich geführt werden. Das heißt, nach einer Sprengung ist darauf zu achten, dass sich im Abwetterbereich hinter dem Luttenausgang kein Personal befindet. Dies kann je nach Situation auch weit entfernt vom Sprengort sein.

Eine dritte Variante der Sonderbewetterung in der Streckenauffahrung sind kombinierte Verfahren. Dabei kann entweder eine blasende Bewetterung vorliegen, die Frischwetter nach vor Ort bringt, und im freien Streckenquerschnitt befindet sich ein Zusatzlüfter mit kürzerer Luttentour, welcher die Strömung der Abwetter durch die Strecke unterstützt. Wird eine saugende Bewetterung eingesetzt, so kann der Zusatzlüfter in der Strecke den Transport der Frischwetter durch die Strecke zum Sprengort unterstützen. Abbildung 31 auf Seite 109 zeigt schematisch die unterschiedlichen Varianten der Sonderbewetterung.

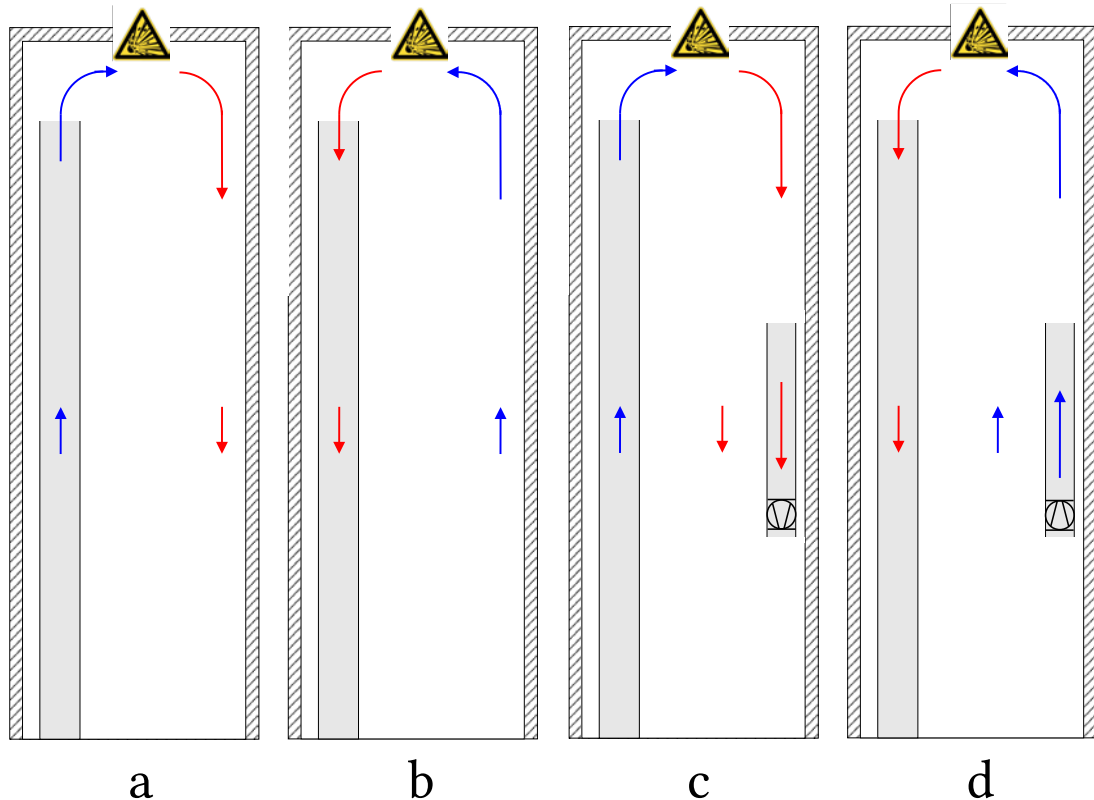


Abbildung 31: Varianten der Sonderbewetterung im Streckenvortrieb – a: blasend; b: saugend; c und d: kombinierte Verfahren

a Blasende Bewetterung im Streckenvortrieb

Ein bei blasender Bewetterung mögliches Bedüsungssystem wurde in dieser Arbeit als Prototyp vorgestellt und diskutiert, einschließlich der Ergebnisdarstellung. Dieses System wurde jedoch teilweise manuell nachgeführt (Absorptionsmittelbehälter). Für einen regulären, dauerhaften Einsatz können zwei Varianten betrachtet werden: ein nachgeführtes System sowie ein stationäres System. Ein nachgeführtes System kann beispielsweise an den im Streckenvortrieb vorhandenen Schienen der Einschienenhängebahn (EHB) oder gegebenenfalls an den Schienen der Ausbaubühne geführt und damit nahe der Ortsbrust positioniert werden. Durch die konstante Nähe der Bedüsung zum Entstehungsort der Sprengschwaden findet die Bedüsung in einem Bereich hoher Schwadenkonzentrationen statt. Auch könnten diese Systeme über größere, an den Schienen mitgeführte Vorlagebehälter verfügen, welche im Abstand von einigen Wochen wiederbefüllt werden müssten. Bei der Konstruktion des Systems ist weiterhin zu berücksichtigen, dass die Betriebsdauer auf die Minuten nach der Zündung eingeschränkt wird, um den Einsatz von Absorptionsmittel und damit die Kosten zu reduzieren im Vergleich zu dem getesteten Prototyp. Dies ließe sich entweder durch eine manuelle Bedienung von der

Zündstelle aus realisieren, oder durch ein automatisierte Einschalten nach der Zündung mit zeitgesteuerter Abschaltung. Abbildung 32 zeigt beispielhaft die Positionen nachgeführter Systeme im Streckenvortrieb.

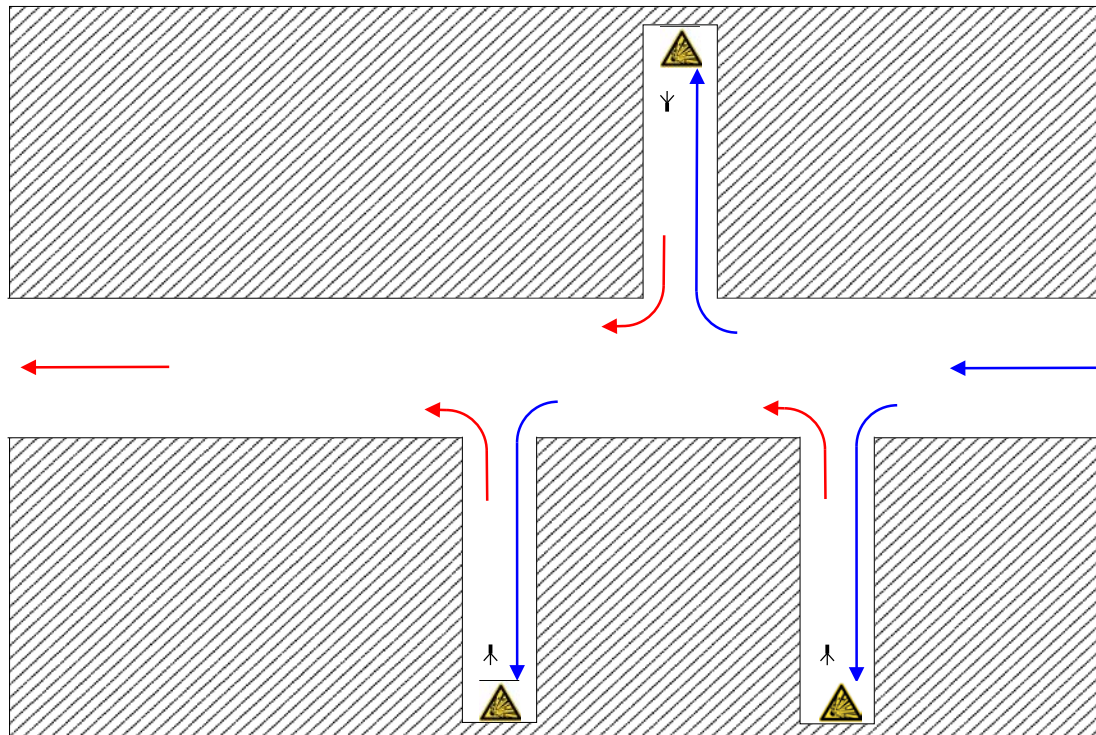


Abbildung 32: Position nachgeführter Bedüsungssysteme

In Betrieben, in denen mehrere Streckenvortriebe in einem Grubenbereich stattfinden, kann es sinnvoll sein, ein stationäres System im gemeinsamen Abwetterbereich der Streckenvortriebe zu installieren (Abbildung 33, Seite 111). Dabei müssten die Orte bei gleichzeitiger Belegung auch gleichzeitig gesprengt werden können. Der Vorteil eines solchen Systems wäre, dass ein großer, stationärer Vorratsbehälter für Absorptionsmittel verwendet werden könnte, was wiederum das Wartungsintervall der Anlage verlängert. Auch zu beachten ist, dass die Schwaden die Bedüsung dabei durch die größere Entfernung zum Sprengort erst nach längerer Zeit erreichen. Einerseits führt dies dazu, dass sie erst in stärker verdünnter Form bedüst werden als bei einer nachgeführten Bedüsung vor Ort, andererseits ist durch die längere Zeit mehr NO zu NO₂ umgesetzt, welches sich besser abscheiden lässt. Eine Abschätzung der Vor- und Nachteile kann nur anhand der konkreten Situation des Betriebs erfolgen. Zur Vermeidung einer Inhalation des Absorptionsmittels durch Personen sollte bei beiden beschriebenen Varianten die Tröpfchengröße so gewählt werden, dass

die Tröpfchen sedimentieren bevor sie im Wetterstrom Bereiche erreichen, in denen sich Personal befindet.

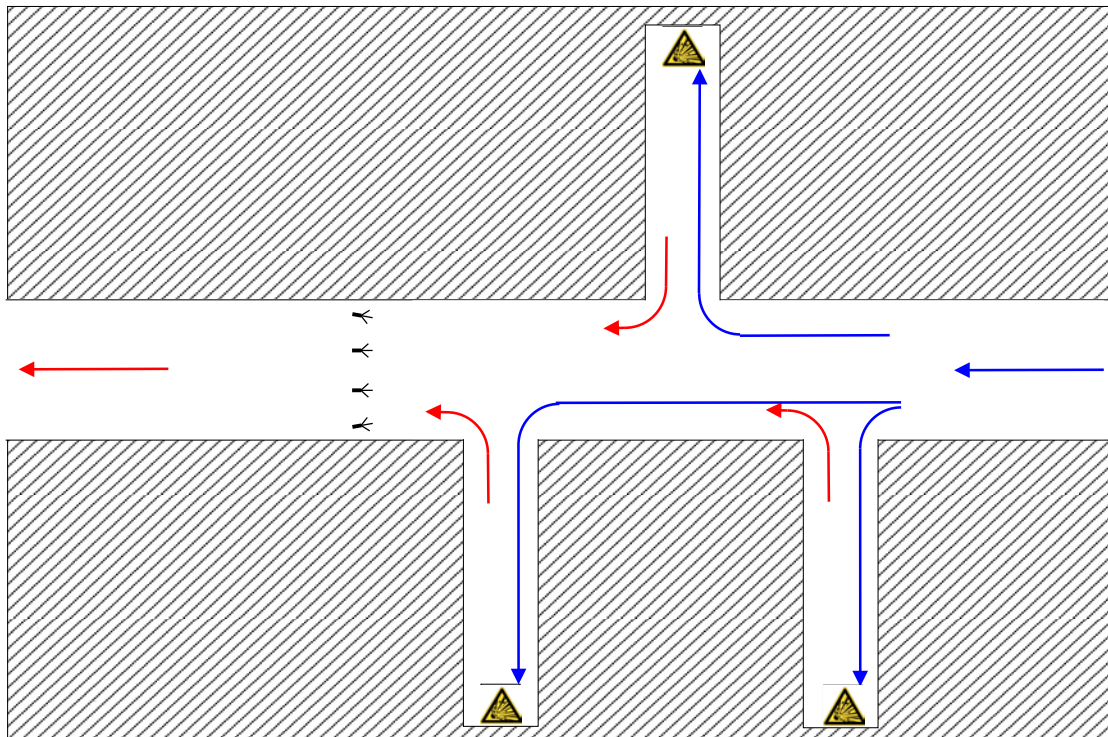


Abbildung 33: Vereinfachte Darstellung zur Positionierung eines stationären Bedüsungssystems

b Saugende Bewetterung im Streckenvortrieb

Bei saugender Bewetterung kann ebenso ein zentrales, stationäres System sowie ein nachgeführtes verwendet werden. Ein stationäres Bedüsungssystem unterscheidet sich in der Ausführung nicht von dem System bei blasender Bewetterung vor Ort, da es im gemeinsamen Abwetterstrom positioniert wird. Durch das Absaugen der Schwaden am Sprengort ist die Verdünnung etwas geringer als beim Abzug der Schwaden durch die Strecke, wodurch auch an einem zentralen Bedüsungsort höhere Nitrosegaskonzentrationen erreicht werden. Allerdings erreichen die Schwaden die Bedüsungsanlage deutlich schneller, so dass im Vergleich zu einer stationären Bedüsung bei blasender Bewetterung weniger NO zu NO_2 umgesetzt werden kann.

Auch ist ein nachgeführtes System bei saugender Bewetterung möglich. Dazu gibt es zwei Möglichkeiten: Eine Variante ist das Verdüsen der Absorptionsmittellösung vor dem offenen Lutteneintritt, so dass das Absorptionsmittel zusammen mit den Schwaden eingesaugt wird und innerhalb der Lutte mit den Nitrosegasen reagieren kann. Eine zweite Variante wären feste Positionen mit

Düsen innerhalb der Lutte, welche schrittweise in Abhängigkeit des Vortriebs nachgeführt werden, beispielsweise alle 100 m Streckenauffahrung wird das System umgesetzt. Die Gefahr der Kontamination der Belegschaft ist im Fall des nachgeführten Systems deutlich reduziert, da sich das Absorptionsmittel zum größten Teil an der Lutteninnenwand niederschlagen wird.

c Kombinierte Verfahren zur Bewetterung im Streckenvortrieb

Auch beim Einsatz von kombinierten Verfahren können ebenso wie bei der ausschließlich blasenden oder saugenden Bewetterung stationäre Systeme im Abwetterstrom verwendet werden. Die Stationierung erfolgt analog zu der für die blasende Bewetterung beschriebenen und in Abbildung 33, Seite 111 dargestellten Form.

Der Einsatz nachgeführter Bedüsungssysteme hängt von der Art der Kombination ab. Handelt es sich um eine blasende Bewetterung mit Zusatzlüfter in der Abwetterstrecke, so kann das für die blasende Bewetterung beschriebene System verwendet werden. Die Positionierung in der Strecke und der Abstand vom Sprengort hängen von der Montageposition des Zusatzlüfters ab. Handelt es sich hingegen um eine hauptsächlich saugende Bewetterung mit Unterstützung der Frischwetter in der Strecke zum Sprengort können die für die saugende Bewetterung vorgeschlagenen Systeme eingesetzt werden.

9.2.1.2 Gewinnungsbetriebe

Grundsätzlich gelten für den Einsatz im Gewinnungsbetrieb die gleichen Überlegungen wie für den Streckenvortrieb. Es ist in Abhängigkeit des Abbauverfahrens und der Situation vor Ort zu überlegen, ob nachgeführte Systeme nahe des Sprengorts eingesetzt werden oder stationäre Systeme in einer gemeinsamen Abwetterstrecke.

Bei der Betrachtung eines Betriebs mit Rohstoffgewinnung im Örterbau erscheint ein stationäres System im Abwetterweg des Reviers ökonomisch sinnvoller als nachgeführte Systeme an jedem Ort. Insbesondere beruht diese Einschätzung darauf, dass die Sprengschwaden eines Reviers dieses in der Regel über einen gemeinsamen Abwetterweg verlassen. Das Fassen der Schwaden vor Ort ist hingegen nicht so gezielt möglich, da sie sich nach der Zündung ausbreiten, zwischen mehreren Festen abziehen und nicht vollständig mit nur einer Bedüsungsanlage erfasst werden können.^[Agasty 2013] Die Größe einer stationären Anlage für ein Örterbau-Revier hängt von der Größe des Reviers und der Sprengstoffmenge pro Sprengung ab.

Wird hingegen ein Kammerbau betrachtet, mit Kammern von Längen über 100 m und großen Querschnitten, können je nach Betriebssituation auch stationäre Anlagen, aber auch „quasi-nachgeführte“ Anlagen in den Kammern zum Einsatz kommen. Durch die großen Kammerlängen, und verhältnismäßig geringen Wettergeschwindigkeiten in den Kammern könnte hier eine Bedüsung innerhalb der Kammer zum Einsatz kommen, wobei das Absorptionsmittel innerhalb der Kammer sedimentiert.

Letztendlich ist ein Einsatz für jedes Abbauverfahren individuell auf das Verfahren und die jeweilige Situation abzustimmen. Insbesondere nachgeführte Anlagen müssen dabei auf die jeweiligen Situationen der Gruben angepasst werden und können nicht pauschal beschrieben werden.

Im Gegensatz dazu, und der Annahme einer vergleichsweise langen Betriebszeit von stationär installierten Anlagen für Gewinnungsreviere, kann eine Empfehlung zu deren Konzept gegeben werden. Diese Anlagen sind von der Größe her nicht begrenzt, gegebenenfalls kann eine Erweiterung in der Strecke des Abwetterwegs aufgefahren werden, in welcher die Absorptionsmitteltanks und die Pumpe positioniert werden können. Abbildung 34 zeigt die vorgeschlagene Situation zur Positionierung im Streckenquerschnitt. Durch diese Positionierung wird die freie Streckenbreite nicht reduziert, was eine nachträgliche Installation der Anlage erlaubt, sofern die Auffahrung der benötigten Bucht möglich ist.

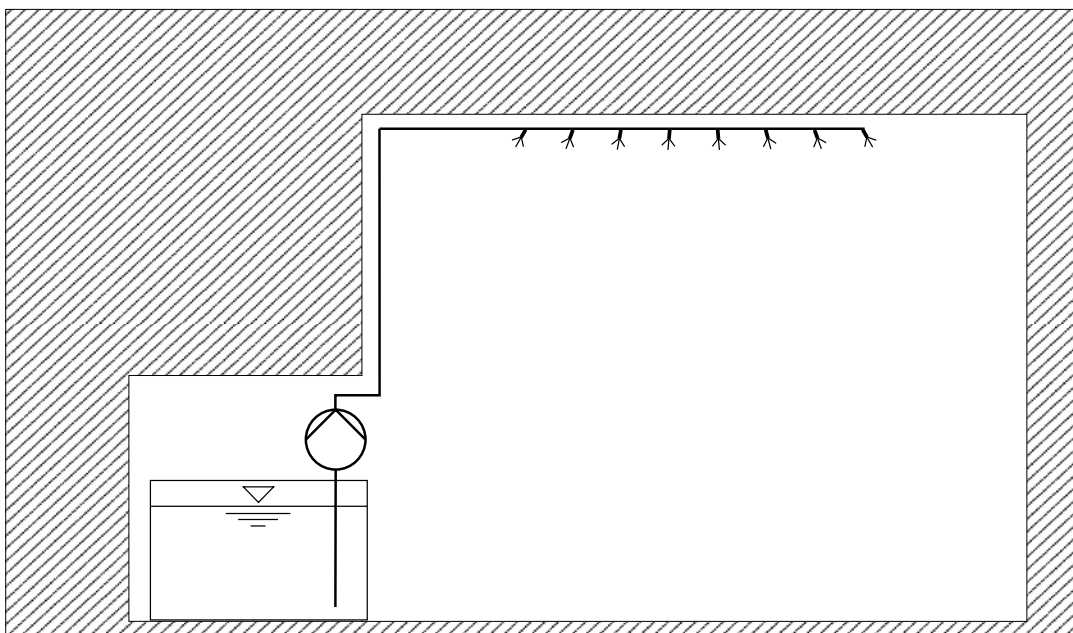


Abbildung 34: Vorgeschlagene Positionierung einer stationären Bedüsungsanlage in einer Erweiterung des Streckenquerschnitts

Die empfohlene Konfiguration beinhaltet eine Düsenleiste unter der Firste der Strecke, welche über eine fest verlegt Druckleitung mit der Absorptionsmittelpumpe verbunden ist. Der Absorptionsmitteltank ist für eine an die Logistik der Grube angepasste Nutzungsdauer ausgelegt. Die Versorgung mit frischer Lösung kann dabei über einen Austausch des Tanks, über ein Befüllen aus mobilen Tanks oder von über Tage durch ein Leitungssystem erfolgen. Im letzten Fall ist die Nutzung eines Tanks optional und dient lediglich der Sicherstellung der Versorgung mit Absorptionsmittel im Falle eines Ausfalls der Versorgung von über Tage. Geschaltet werden könnte eine derartige Anlage entweder von der Grubenwarte oder dem Sprengbeauftragten nach einer Sprengung, oder automatisiert über NO_x -Sensoren im Abwetterweg vor der Anlage. Diese Variante ließe ein gezieltes Schalten zu und verhindert somit einen unnötig hohen Verbrauch des Absorbens.

9.2.1.3 Haufwerksbedüsung

Nach dem Sprengen liegt das gelöste Material als Haufwerk auf der Sohle. Durch das Lösen und Brechen erfährt das Gestein eine Volumenzunahme. Das dabei erzeugte Hohlraumvolumen im Haufwerk ist nach dem Sprengen mit Sprengschwaden gefüllt, die im Laufe der Zeit aus dem Haufwerk ausgasen.^[Hustrulid 2001; Katsabanis 2013; Mainiero 2006]

Dieser Vorgang nimmt deutlich mehr Zeit in Anspruch als das reguläre Auswettern von Sprengschwaden nach der Zündung. Das führt dazu, dass mit dem Beginn des Ladens, sobald das Haufwerk bewegt wird, wieder verstärkt Sprenggase freigesetzt werden. Daher kann es sinnvoll sein, dass Haufwerk zu bedüsen, um die NO_x -Belastung der Belegschaft vor Ort zu reduzieren. Die Absorptionslösung würde in das Haufwerk eindringen und dort Nitrosegase abscheiden, wodurch die Freisetzung dieser Gase beim Laden reduziert wird.

Die Effektivität dieser Maßnahme wird hauptsächlich davon abhängig sein, wie lange das Haufwerk vor dem Laden vor Ort liegt. Dazu ist zunächst das Haufwerk auf ausgasende Schwadenbestandteile beim Ladevorgang zu untersuchen. Untersuchungen zeigen, dass Haufwerk, welches nach dem Sprengen über mehrere Stunden liegt, keine Nitrosegase, sondern nur CO und CO_2 abgeben. Durch die lange Zeit setzt sich das NO zu NO_2 um, welches sich in der Feuchtigkeit der Sohle und kondensierendem Wasserdampf aus dem Schwaden niederschlägt.^[Katsabanis 2013; Mainiero 2006] Wird das Haufwerk hingegen zeitnah nach der Sprengung geladen, reicht die Zeit nicht zur Abscheidung der Nitrosegase in Wasser, und die Bedüsung mit Na_2SO_3 -Lösung könnte die Freisetzung von Stickoxiden reduzieren.

Die Haufwerksbedüsung zur Staubunterdrückung ist in vielen Grubenbetrieben Stand der Technik zum Schutz der Belegschaft vor einer hohen Staubexposition. Gegebenenfalls können die vorhandenen Bedüsungssysteme zur Staubunterdrückung dahingehend modifiziert werden, dass Absorptionsmittel hinzugegeben werden kann.

9.2.2 Stickoxide aus Dieselmotoremissionen

Dieselmotoremissionen (DME) enthalten, neben anderen schädlichen Komponenten wie CO_2 , Kohlenwasserstoffverbindungen und Rußpartikeln, auch Nitrosegase. Insbesondere ältere Dieselmotoren, welche nicht der Stufe IV/V²¹ bzw. TIER IV²² bezüglich der Abgasgrenzwerte für Dieselmotoren von nicht-Straßenfahrzeugen entsprechen, haben einen erhöhten NO_x -Ausstoß. Abbildung 35 zeigt die Entwicklung der Abgasgrenzwerte in Abhängigkeit der Entwicklungsstufen der Motoren nach europäischer Emissionsrichtlinie bzw. Emissionsverordnung. Zwischen den Stufen IV und V besteht kein Unterschied im Bereich der NO_x -Grenzwerte, hier ist ausschließlich die Maximalkonzentration an Feststoffpartikeln gesenkt worden.

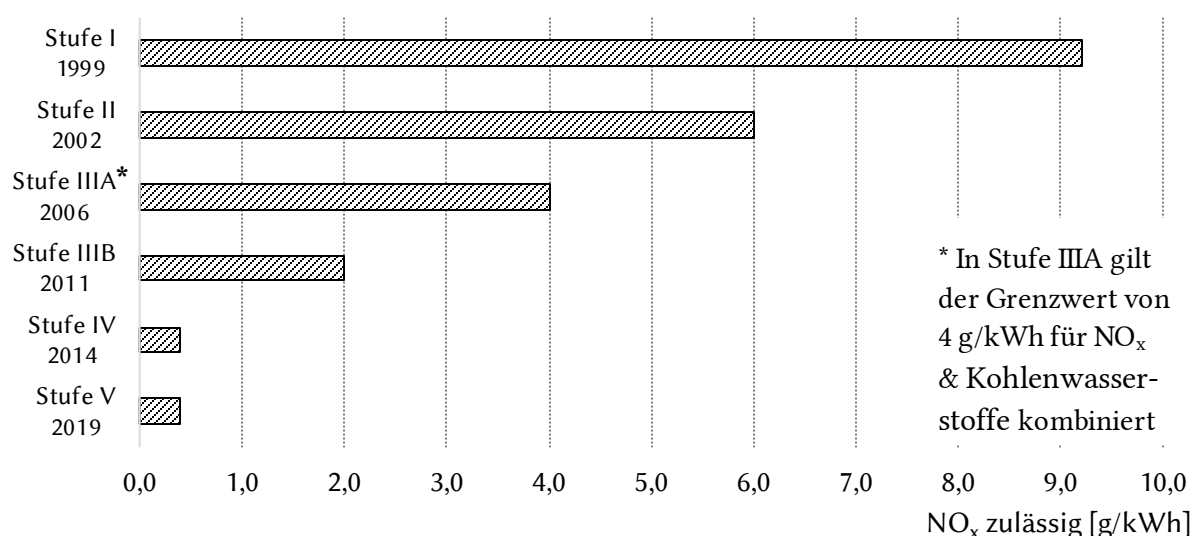


Abbildung 35: NO_x -Grenzwerte in Abhängigkeit der Motorengeneration für nicht-Straßenfahrzeugmotoren im Leistungsbereich 130 bis 560 kW²¹

²¹ Nach: EG Emissionsrichtlinie 97/68/EG (Stufe I-IV) bzw. EU Emissionsverordnung 2016/1628 (Stufe V)

²² Nach: CFR (Code of Federal Regulations): Title 40. Part 89 and Part 1068

Daraus ergibt sich, dass die DME besonders in Grubenbetrieben mit einer Flotte von Fahrzeugen älterer Motorengenerationen eine erhebliche Stickoxidquelle darstellen. Die tatsächlich freigesetzte Menge an Schadstoffen ist dabei unter anderem abhängig von der Motorauslastung. Wird mehr Leistung benötigt, beispielsweise durch Steigungen oder Beladung des Fahrzeugs, steigt der Kraftstoffverbrauch und damit die Emissionen. Auch das individuelle Fahrverhalten der Fahrer hat einen Einfluss auf den Schadstoffausstoß.

Im Folgenden wird mit der Fahrwegbedüsung eine Möglichkeit vorgestellt, durch welche die Belastung der Wetter durch Nitrosegase aus DME reduziert werden könnte. Auf Strecken, die regelmäßig von einer Vielzahl an Dieselfahrzeugen (gleisgebundene sowie gleislose Fahrzeuge) befahren werden, treten entsprechend große Mengen an DME und damit Nitrosegasemissionen auf. Verstärkt treten die Emissionen dabei in Streckenabschnitten mit Steigungen auf. Um zukünftig die Grenzwerte für Nitrosegase im Grubengebäude einhalten zu können ohne die Fahrzeugflotte auszutauschen, kann es gegebenenfalls sinnvoll sein ein Bedüsungssystem in besonders belasteten Streckenabschnitten zu installieren. Hier kann ein System angedacht werden, welches über Düsen in regelmäßigen Abständen im gesamten zu berücksichtigenden Streckenabschnitt verfügt. Zur Ansteuerung der Düsen erscheinen zwei Varianten sinnvoll: fahrzeuginduziert und grenzwertinduziert.

9.2.2.1 Fahrzeuginduzierte Düsenansteuerung

Bei der fahrzeuginduzierten Ansteuerung der Düsen wird über ein Positionsbestimmungsverfahren computergestützt die Position und Fahrtrichtung der Fahrzeuge in der Strecke erkannt. Basierend auf diesen Daten können die einzelnen Düsen direkt nach dem Passieren des Fahrzeugs für ein festgelegtes Intervall eingeschaltet werden, so dass kontinuierlich hinter dem Fahrzeug bedüst wird (vgl. Abbildung 36, Seite 117). Dabei ist bei der Programmierung des Systems zu berücksichtigen, dass die Düsen ggf. vorzeitig abgeschaltet werden, wenn sich ein weiteres Fahrzeug nähert. Dadurch ist gewährleistet, dass der Fahrzeugführer freie Sicht hat und ein Kontakt mit dem Absorptionsmittel vermieden wird. Auch ist die Bewetterungssituation in Bezug auf Wettergeschwindigkeit und -richtung bei der Programmierung der Anlage zu berücksichtigen. Bewegen sich die Wetter in Fahrtrichtung schneller als das Fahrzeug fährt, ist eine Bedüsung nicht angezeigt, da das Absorptionsmittel die Fahrerkabine erreichen wird.

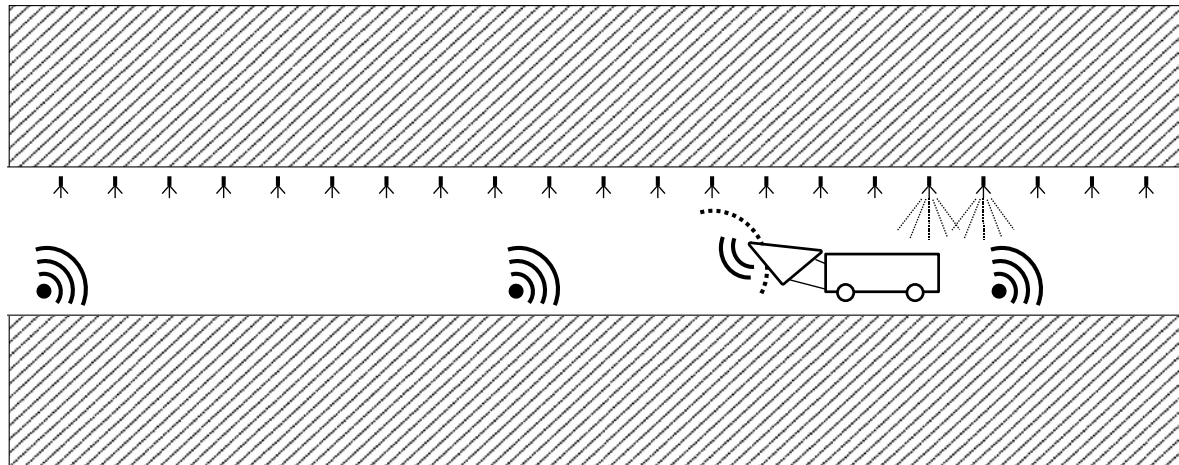


Abbildung 36: Konzept zur fahrzeuginduzierten Düsenansteuerung

9.2.2.2 Grenzwertinduzierte Düsenansteuerung

Die zweite Möglichkeit zur Ansteuerung der Düsen ist über die Erfassung der Stickoxid-Belastung in der Strecke. Dazu müssen NO_x -Sensoren in regelmäßigen Abständen installiert werden. Sobald in einem Bereich der Strecke eine festgelegte Grenzkonzentration erreicht wird, werden die Düsen in diesem Bereich aktiviert um die Nitrosegaskonzentration zu senken. Auch in diesem Fall ist eine Positionserkennung für Fahrzeuge notwendig, um die Düsen automatisch abzuschalten, sobald sich ein Fahrzeug dem Sprühnebel nähert. Unabhängig von der Art der Düsenansteuerung ist zu beachten, dass bei beiden Systemen ebenfalls eine Personenerkennung in der Strecke installiert sein muss, um eine Anschalten der Anlage in Situationen zu verhindern, in denen die Absorptionsmitteltröpfchen Personen erreichen können.

9.2.3 Kombinierte Staub- und NO_x -Abscheidung

In der Vergangenheit ist mehrfach untersucht worden, ob eine Wasserbedüsung im Rahmen der Staubbiederschlagung aus den Abwettern von Sprengarbeiten auch einen positiven Effekt auf die Abscheidung von Nitrosegasen hat, wie in Kapitel 3.1 (ab Seite 23) dargestellt. Umgekehrt wäre nun zu untersuchen, welchen Einfluss eine auf die Abscheidung von Nitrosegasen ausgelegte Bedüsungseinrichtung auf den Staub in Sprengschwaden hat. Wenn der Einsatz eines derartigen Bedüsungssystems sowohl die NO_x - als auch die Staubbelastung der Wetter nach Sprengarbeiten senken kann ergäbe sich ein doppelter Nutzen in Bezug auf den Gesundheitsschutz der Belegschaft.

Grundsätzlich relevante Einflussfaktoren auf die Effektivität der Abscheidung kleiner Feststoffpartikel aus den Wetter sind die Tröpfchengröße

und die Benetzbarkeit der Partikel. Der Einfluss der Tröpfchengröße auf die Staubabscheidung wird unter anderem von Swanson & Langefeld (2015), Tessum (2015) und Wang et al. (2018) beschrieben. Alle Autoren beschreiben eine Steigerung der Abscheideleistung bei sinkender Tröpfchengröße.

Zur Beeinflussung der Benetzbarkeit der Staubpartikel durch die Tröpfchen können, insbesondere bei hydrophobem Kohlenstaub, dem Bedüsungswasser Tenside zugesetzt werden. Diese bewirken eine deutliche Verringerung der Grenzflächenspannung der Tröpfchen. In Abhängigkeit des Tensids und der Konzentration kann diese über 50% gesenkt werden, um so die Benetzbarkeit des Feststoffs mit dem Wasser zu steigern. Dadurch können die Feststoffpartikel in das Innere des Tropfens aufgenommen werden und die Effektivität der Staubabscheidung steigt gegenüber Wasser ohne Zusatzstoff, bei welchem es nur zu einer oberflächlichen Anlagerung der Staubpartikel an den Tropfen kommt.^[Ding 2011; Organiscak 2013; Tessum 2015]

Die Tröpfchengröße sollte bei Anlagen zur NO_x -Abscheidung möglichst klein gewählt werden, wie in Kapitel 3.3 ab Seite 30 dargelegt. Dies hat laut den Literaturergebnissen auch in Bezug auf die Staubabscheidung einen positiven Einfluss.

In Bezug auf die Grenzflächenspannung wässriger Natriumsulfitlösungen gegen Luft zeigen Untersuchungen, dass es zu einer geringen Erhöhung durch die Zugabe des Salzes zu reinem Wasser kommt. Vázquez et al. (1995) zeigen, dass die Zugabe von Na_2SO_3 in Wasser zu einer temperatur- und konzentrationsabhängigen Erhöhung der Grenzflächenspannung um 0,8 bis 2,9 % führt. Untersucht wurde ein Temperaturbereich von 25 bis 40°C und Konzentrationen von 0,0 bis 6,3 Gewichtsprozent Natriumsulfit in Wasser.

Auf Basis dieser Informationen kann vermutet werden, dass eine Abscheidung von Kohlestäuben mit Natriumsulfitlösungen nicht effektiv ist. Aufgrund der Tröpfchengröße erscheint eine Abscheidung anderer, nicht hydrophober Stäube möglich. Jedoch sind dazu weitere Untersuchungen mit verschiedenen Staubarten erforderlich, da mögliche Wechselwirkungen durch das Salz auftreten könnten.

Um eine gleichzeitige Abscheidung von Kohlestäuben und Nitrosegasen aus den Abwettern zu ermöglichen, sollte sowohl die Abscheideleistung von Dreistoffgemischen aus Wasser, Na_2SO_3 und Tensiden auf Stickoxide untersucht werden, als auch der Einfluss der Tenside auf die Grenzflächenspannung von Natriumsulfitlösungen. Ließe sich dadurch eine kombinierte Staub und NO_x -

Abscheidung realisieren, hätte dieses Bedüsungssystem einen doppelten Sicherheitseffekt: Obwohl mindestens seit 1887 bekannt ist, dass ein Zusammenhang zwischen Kohlestaub in den Wettern und Explosionen im Kohlebergbau besteht, kommt es dort bis heute zu Kohlestaubexplosionen mit Todesfällen.^[du Plessis 2017; Watts 1887]

Die US-amerikanische Online-Datenbank des National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) zählt seit 1837 knappe 500 Grubenunglücke mit Explosionen in Kohlebergwerken, mit etwa 200 Todesopfern in den letzten fünfzig Jahren, allein in den USA.^[NIOSH 2019] Dazu kommen eine Vielzahl an weiteren Grubenunfällen mit Explosionen in Steinkohlebergwerken weltweit mit mindestens 234 Todesfällen allein seit 2015.^{23;24;25;26;27;28;29;30;31}

Dabei ist jedoch nicht erkennbar, bei welchem dieser Unglücke es sich ausschließlich um eine Methangasexplosion handelte, und bei welchen es zu einer Kohlenstaubexplosion kam. Die Auswirkungen einer auf die CH₄-Zündung folgenden Staubexplosion sind stärker als die der zunächst stattfindenden Gasexplosion, da Luft-Staub-Gemische höhere Detonationsdrücke erreichen als Luft-Methan-Gemische. Auch wird die erforderliche Mindestzündenergie von Luft-Methan-Gemischen herabgesetzt durch die Anwesenheit von Kohlestaubpartikeln.^[Ajrash 2016; Franke 1978; Gillies 1998]

²³ <https://de.sputniknews.com/panorama/20150305301382754> (07.06.2019)

²⁴ <https://www.spiegel.de/panorama/grubenunglueck-in-workuta-36-tote-in-kohlemine-in-russland-a-1079759.html> (07.06.2019)

²⁵ <https://www.bbc.com/news/world-middle-east-39856634> (07.06.2019)

²⁶ <https://www.heute.at/welt/news/story/11-Tote-bei-Explosion-in-ukrainischer-Kohlebergwerk-17809418> (07.06.2019)

²⁷ <https://www.independent.co.uk/news/world/asia/pakistan-coalmine-explosion-dead-trapped-injured-quetta-baluchistan-a8338246.html> (07.06.2019)

²⁸ <https://www.n-tv.de/panorama/13-Arbeiter-sterben-bei-Gasexplosion-article20783770.html> (07.06.2019)

²⁹ <http://www.orissapost.com/ukraine-mine-disaster-death-toll-increases-to-17> (07.06.2019)

³⁰ <https://www.independent.co.uk/news/world/asia/china-coal-mine-explosions-disaster-dead-a7453721.html> (07.06.2019)

³¹ <http://www.newindianexpress.com/world/2018/oct/16/five-dead-three-injured-in-china-coal-mine-explosion-1886197.html> (07.06.2019)

9.2.4 Fazit der Betrachtung potentieller Einsatzmöglichkeiten

Die Betrachtung möglicher Einsatzbereiche eines Bedüsungssystems zur Reduzierung von Stickoxiden zeigt, dass eine derartige Anlage an Sprengungen unterschiedlicher Art angepasst werden, jedoch ist eine genaue Kenntnis der Wetterbewegungen erforderlich. Die Dimensionierung und Platzierung müssen im Einzelfall betrachtet werden. Weiterhin erscheint es realistisch, dass durch den Einsatz eines Bedüsungssystems die NO_x -Belastung der Grubenwetter aus Emissionen älterer Dieselmotoren reduziert werden kann.

Auch die Möglichkeit der Kombination von Staub- und Stickoxidabscheidung aus den Abwettern von Sprengungen durch dieses Konzept sollte weiter untersucht werden. Schutz vor Staubexposition ist ebenfalls ein wichtiger Bereich des Arbeits- und Gesundheitsschutzes im Bergbausektor. Nicht nur kann das Einatmen von alveolengängigen Staubfraktionen³² zu schweren Gewebeschädigungen der Lunge führen (Pneumokoniosen), auch können durch Kohlestäube in den Wettern explosive Atmosphären entstehen, durch welche schwere Grubenunfälle ausgelöst werden. Da es sich bei dem Konzept grundsätzlich um ein kostengünstiges und technisch einfaches System handelt, erscheint es als eine interessante Möglichkeit, die Wettertechnik bei der Einhaltung der zukünftigen Arbeitsplatzgrenzwerte zu unterstützen.

Abgesehen von der Diskussion um Arbeitsplatzgrenzwerte in Industrieländern kann dieses Verfahren aufgrund des einfachen Aufbaus und der Verfügbarkeit der erforderlichen Komponenten auch als Möglichkeit betrachtet werden, in Entwicklungs- und Schwellenländern mit einfachen Mitteln und ohne großen finanziellen Einsatz die NO_x -Belastung für Bergleute zu senken.

³² Nach: DIN EN 481:1993, Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel

10 Zusammenfassung

Zur Steigerung des Gesundheitsschutzes von Arbeitnehmern erließ die Bundesrepublik Deutschland im Jahr 2016 auf Grundlage neuer Erkenntnisse des Scientific Committee of Occupational Exposure Limits der Europäischen Kommission neue Arbeitsplatzgrenzwerte für die Stickoxide NO und NO₂. Trotz der für die Bergbaubranche festgelegten Übergangsfrist bis zum November 2021 bedeutet die erfolgte Absenkung der AGW um etwa 90% eine große Herausforderung. Im Rahmen dieser Arbeit ist ein Konzept entwickelt und getestet worden, um zukünftig die untertägigen Rohstoffgewinnungsbetriebe bei der Einhaltung der Grenzwerte zu unterstützen.

Dazu erfolgte im ersten Schritt eine Literaturrecherche in Bezug auf bereits durchgeführte oder erforschte Verfahren zur Reduzierung der Nitrosegasbelastung aus Sprengschwaden. Dabei zeigte sich, dass die zurzeit betrachteten Lösungsansätze zum einen auf der Weiterentwicklung von emissionsarmen Sprengstoffen mit geringem Stickoxid-Schwadenvolumen beruhen, und zum anderen auf der Optimierung der Bewetterungskonzepte. Durch die Implementierung von bedarfsgerechten Bewetterungskonzepten, also dem gezielten Leiten von Frischwettern in der aktuell notwendigen Menge an die entsprechenden Betriebspunkte kann, bei gleichzeitiger Energieeinsparung, die NO_x-Belastung der Belegschaft vor Ort gesenkt werden. In der Vergangenheit durchgeführte Versuche zur Untersuchung der Wirksamkeit von Wassernebel auf Sprengschwaden führten zu negativen Ergebnissen.

Durch die Festlegung von Anforderungskriterien an ein zu entwickelndes System wurde ein Konzept zur Bedüsung der Sprengschwaden mit Absorptionsmittellösungen im freien Streckenquerschnitt ausgewählt. Zur Auswahl eines entsprechenden Absorbens ist eine Labormesszelle zur Bedüsung eines sprengschwadenähnlichen Gasgemischs am Institut für Bergbau der Technischen Universität Clausthal konzipiert worden. Hier wurden zunächst die Literaturergebnisse in Bezug zur Wirksamkeit von Wasser überprüft und dabei bestätigt. Im weiteren Verlauf sind unterschiedliche Zusatzstoffe zum Wasser auf ihre Wirksamkeit zur Nitrosegasabscheidung getestet worden. Es konnten deutliche Unterschiede zwischen den getesteten Zusatzstoffen in Bezug auf die Absorption von NO und NO₂ festgestellt werden. Anschließend wurden die untersuchten Zusatzstoffe in Bezug auf die von ihnen ausgehende Gefährdung der Grubensicherheit und der Belegschaft anhand der Einstufung nach den Richtlinien des GHS bewertet. Als Resultat der Untersuchungen wurde

Natriumsulfit als Absorptionsmittel für Messungen an realen Sprengschwaden ausgewählt. Es zeigt im Labor die besten Ergebnisse bezogen auf die NO_x -Reduktion, auch gehen nach heutigem Kenntnisstand sowohl vom Absorbens selber als auch vom Reaktionsprodukt mit Stickoxiden, dem Natriumsulfat, keine Gefahren für Arbeiter und Grube aus. Mit diesen Labormessungen ist die grundsätzliche Machbarkeit der Abscheidung von Stickoxiden aus Gasgemischen im niedrigen parts-per-million Bereich durch Bedüsung mit einem Absorptionsmittel unter Umgebungsbedingungen nachgewiesen.

Darauf aufbauend werden Messkonzepte zur Untersuchung der Übertragbarkeit der Laborergebnisse auf reale Sprengschwaden erstellt. Zunächst erfolgen Messungen auf einem übertägigen Testgelände für Sprengstoffe. Anschließend werden weitere Messungen in-situ im konventionellen Streckenvortrieb eines Steinkohlebergwerks durchgeführt. Für diese Messungen ist ein Bedüsungssystem entworfen worden, welches speziell an die Bedingungen vor Ort angepasst wurde. Sowohl im Schwadenmesskanal auf dem Testgelände als auch bei den Versuchen unter Tage wurde ein positiver Einfluss der Absorptionsmittelbedüsung auf die Nitrosegase im Sinne der Untersuchung erzielt. Bei beiden Messreihen konnten jedoch betriebsbedingt keine idealen Versuchsbedingungen eingehalten werden, wodurch die Ergebnisse nicht reproduzierbar sind. Nichtsdestotrotz wird eine grundsätzliche Übertragbarkeit der Ergebnisse aus dem Labor auf reale Sprengschwaden gesehen.

Eine abschließende Bewertung des untersuchten Konzepts zeigt, dass die zu Beginn aufgestellten Anforderungen erfüllt werden konnten. Somit ist im Rahmen der Untersuchungen erstmals ein Konzept erstellt worden, welches es ermöglicht, Nitrosegaskomponenten gezielt durch Bedüsung mit einem Absorptionsmittel abzuscheiden.

Überlegungen zu potentiellen Einsatzmöglichkeiten des Verfahrens zeigen eine Vielzahl an denkbaren Varianten im untertägigen Bergbau. Dabei sind diese nicht ausschließlich auf NO_x aus Sprengschwaden bezogen, auch ist die Machbarkeit der Stickoxidabscheidung aus Dieselmotoremissionen zu untersuchen. Die Auslegung der Bedüsungssysteme muss dabei grundsätzlich individuell auf die jeweiligen Betriebssituationen unter Tage angepasst werden.

Auch erscheint durch dieses Konzept eine kombinierte Abscheidung von Stickoxiden und Stäuben aus dem Abwetterstrom realisierbar. Dazu sind jedoch weitere Untersuchungen zur Benetzbarkeit unterschiedlicher Staubtypen durch Natriumsulfitlösungen erforderlich.

11 Quellenverzeichnis

- Abata, D.I.; Bunting, B.G.; Johnson, J.H.; Robb, J. (1982): Monitoring of Gaseous Pollutants from Six Explosives Tested in an Underground Mine. Transactions of Society of Mining Engineers of AIME (272), S. 1936-1944
- Agasty, A.; Clausen, E.; Kellner, M.; Langefeld, O. (2013): After Blast Re-Entry Time for a Room and Pillar Operation. Proceedings of the Australian Mine Ventilation Conference, S. 179-186
- Alymova, Y.V.; Annikova, V.É.; Vlasova, N.Y.; Kondrikov, B.N. (1994): Detonation Characteristics of Emulsion Explosives. Combustion, Explosion, and Shock Waves (30) 3, S. 340-345
- Ajrash, M.J.; Zanganeh, J.; Moghtaderi, B. (2016): Methane-coal dust hybrid fuel explosion properties in a large scale cylindrical explosion chamber. Journal of Loss Prevention in the Process Industries (40), S. 317-328
- Bajpai, P. (2018): Biermann's Handbook of Pulp and Paper: Raw Material and Pulp Making. Volume 1, 3. Auflage, Elsevier Verlag, ISBN 978-0128142400
- Batchelor, T. (2018): Pakistan coalmine explosion: Sixteen dead and more than a dozen trapped after methane gas triggers underground blast. Online abrufbar (07.06.2019) unter: www.independent.co.uk/news/world/asia/pakistan-coalmine-explosion-dead-trapped-injured-quetta-baluchistan-a8338246.html
- Bauer, F.; Moser, P.; Pressler, N.; López, L.M.; Sanchidrián, J.A.; Segarra, P. (2009): Calculation and measurement of ammonia in blasting fumes. Budapest Conference Proceedings, S. 165-175, ISBN 978-0955029028
- Biessikirski, A.; Kuterasiński, Ł.; Dworzak, M.; Pyra, J.; Twardosz, M. (2019): Comparison of structure, morphology, and topography of fertilizer-based explosives applied in the mining industry. Microchemical Journal (144), S. 39-44
- Black, J.; Reid, D. (2017): Delivering a healthy atmosphere underground in a cost-conscious environment. In: Australian Mine Ventilation Conference 2017, Proceedings, Brisbane, S. 159-167
- Blanchard, B. (2016): Coal mine explosions kill 38 in China. Online abrufbar (07.06.2019) unter: www.independent.co.uk/news/world/asia/china-coal-mine-explosions-disaster-dead-a7453721.html
- Blumenthal, G.; Linke, D.; Vieth, S. (2006): Chemie: Grundwissen für Ingenieure. Vieweg+Teubner Verlag, ISBN 978-3519035510
- Boileau, J.; Fauquignon, C.; Hueber, B.; Meyer, H. H. (2009): Explosives. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (Ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH, doi: 10.1002/14356007.a10_143.pub2
- Bothamley, M. (2015): Gas/Liquids Separators - Part 2: Quantifying Separation Performance. Oil and Gas Facilities (2) 5, S. 35-47

- Baerns, M.; Behr, A.; Brehm, A.; Gmehling, J.; Hinrichsen, K.O.; Hofmann, H.; Onken, U.; Renken, A.; Palkovits, R. (2013): Technische Chemie. 2. Auflage, Wiley-VCH, ISBN 978-3527330720
- [BBC 2017] Iran coal mine explosion death toll rises to 42. Online abrufbar (07.06.2019) unter: www.bbc.com/news/world-middle-east-39856634
- Brochu, S. (2010): Assessment of ANFO on the environment. Technical Investigation 09-01, Defense Research and Development Canada, Valcartier
- Brown, J.A.; Collins, M. (1967): Explosion Phenomena – Intermediate between Deflagration and Detonation. Army Research Office, Scientific and Technical Applications Forecast, USA War Office, Washington, Document AD662-778
- [CFR 40] Code of Federal Regulations, Title 40: Protection of Environment. U.S. Environmental Protection Agency (EPA)
- [CFT 2010] Patent DE 102010012052 A1: Verfahren zur Minimierung nitroser Gase im untertägigen Berg- und Tunnelbau.
- Chambers, F.S.; Sherwood, T.K. (1937): Absorption of Nitrogen Dioxide by Aqueous Solutions. Industrial and Engineering Chemistry (29) 12, S. 1415-1422
- Chang, M.B.; Lee, H.M.; Wu, F.; Lai, C.R. (2004): Simultaneous Removal of Nitrogen Oxide/Nitrogen Dioxide/Sulfur Dioxide from Gas Streams by Combined Plasma Scrubbing Technology. Journal of the Air & Waste Management Association, (54) 8, S. 941-949
- Clausen, E. (2017): Mine Ventilation in the 21st Century – Development Towards Adaptive Ventilation Systems. Mining Report Glückauf (153) 4, S. 326-333
- [COM 2017] Mitteilung der Kommission: „über die Liste kritischer Rohstoffe für die EU 2017“ (COM(2017) 490), Brüssel, 13.09.2017
- Cooper, P. (1996): Explosives Engineering. Wiley-VCH, ISBN 978-0471186366
- Daunderer, M. (1984): Klinische Toxikologie: Giftinformation - Giftnachweis - Vergiftungstherapie. 33. Ergänzungslieferung, ecomed Medizin, ISBN 3609700009
- De Souza, E.M.; Katsabanis, P.D. (1991): On the prediction of blasting toxic fumes and dilution ventilation. Mining Science and Technology (13), S. 223-235
- DGUV [Hrsg.] (1994): Sicherheitsregeln für Bauarbeiten unter Tage (BGR 160). Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung, Fachausschuss Tiefbau
- Dick, R.A.; Fletcher, L.R.; D'Andrea, D.V. (1983): Explosives and Blasting Procedures Manual. US Bureau of Mines, Information circular 8925
- Dicks, F.; Clausen, E. (2017): Ventilation on Demand. Mining Report Glückauf (153) 4, S. 334-341
- DIN 20163:1994-11, Sprengtechnik – Begriffe, Einheiten, Formelzeichen
- DIN 20164-1:2007-01, Sprengmittel – Wettersprengstoffe – Teil 1: Anforderungen, Prüfung, Kennzeichnung

- DIN EN 62424:2017-12, Darstellung von Aufgaben der Prozessleittechnik – Fließbilder und Datenaustausch zwischen EDV-Werkzeugen zur Fließbilderstellung und CAE-Systemen**
- DIN ISO 9276-1:2004-09, Darstellung der Ergebnisse von Partikelgrößenanalysen – Teil 1: Grafische Darstellung (ISO 9276-1:1998)**
- Ding, C.; Nie, B.; Yang, H.; Dai, L.; Zhao, C.; Zhao, F.; Li, H. (2011): Experimental research on optimization and coal dust suppression performance of magnetized surfactant solution. Procedia Engineering (26), S. 1314-1321**
- [Dräger 2016] DrägerSensor®- & Gasmessgeräte-Handbuch. 3.1 Ausgabe, Dräger Safety AG & Co. KGaA, Lübeck**
- Elfferding, M.; Triebel, R.; Wachsmuth, U. (2018): Gasförmige Emissionen des Sprengstoffs ANDEX LD – Welche sind die tatsächlichen Werte in untertägigen Anwendungen?. Kali und Steinsalz, 1, S. 32-41**
- Engler, S.; Kegenhoff, J.; Papesch, M. (2017): Ventilation on Demand – Controllable Mine Fans, Applications and Limitations. Mining Report Glückauf (153) 4, S. 342-355**
- [EU 97/68] Richtlinie 97/68/EG des Europäischen Parlaments und des Rates zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Maßnahmen zur Bekämpfung der Emission von gasförmigen Schadstoffen und luftverunreinigenden Partikeln aus Verbrennungsmotoren für mobile Maschinen und Geräte. 16.12.1997**
- [EU 2014/34] Richtlinie 2014/34/EU des Europäischen Parlaments und des Rates zur Harmonisierung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten für Geräte und Schutzsysteme zur bestimmungsgemäßen Verwendung in explosionsgefährdeten Bereichen (Neufassung). Amtsblatt der Europäischen Union, Brüssel, 29.03.2014**
- [EU 2016/1628] Verordnung (EU) 2016/1628 des Europäischen Parlaments und des Rates über die Anforderungen in Bezug auf die Emissionsgrenzwerte für gasförmige Schadstoffe und luftverunreinigende Partikel und die Typgenehmigung für Verbrennungsmotoren für nicht für den Straßenverkehr bestimmte mobile Maschinen und Geräte, zur Änderung der Verordnungen (EU) Nr. 1024/2012 und (EU) Nr. 167/2013 und zur Änderung und Aufhebung der Richtlinie 97/68/EG. Amtsblatt der Europäischen Union, Brüssel, 16.9.2016**
- [EU 2017/164] Richtlinie EU 2017/164 der Kommission vom 31. Januar 2017 zur Festlegung einer vierten Liste von Arbeitsplatz-Richtgrenzwerten in Durchführung der Richtlinie 98/24/EG des Rates und zur Änderung der Richtlinien 91/322/EWG, 2000/39/EG und 2009/161/EU der Kommission. Amtsblatt der Europäischen Union, Brüssel, 1.2.2017**
- [Euromines 2017] We have moved on from the Canary – Best practices on reducing NO_x and CO gases in the extractive industry. Euromines Brochure, online abrufbar (29.07.2018) unter: www.euromines.org**

- [EXTECH] Benutzerhandbuch Handthermometer Modell TM20 & TM25. EXTECH® Instruments
- Fahrmeir, L.; Heumann, C.; Künstler, R.; Pigeot, I.; Tutz, G. (2016): Statistik: Der Weg zur Datenanalyse. 8. überarb. u. erg. Auflage, Springer Spektrum Verlag, Berlin/Heidelberg, ISBN 978-3662503713
- Falbe, J.; Reglitz, M. [Hrsg.] (1997): Römpp Chemie Lexikon. 10. Auflage, Band 2, Thieme Verlag, ISBN 3137347106, Stichwort „Explosivstoffe“
- Falbe, J.; Reglitz, M.; Hille, E. [Hrsg.] (1999): Römpp Chemie Lexikon. 10. Auflage, Band 5, Thieme Verlag, ISBN 3137350107, Stichwort „Salpetrige Säure“
- Farnfield, R.; Wetherelt, A. (2004): After-Blast Fumes from ANFO Mixtures. Quarry Management (31) 2, S. 11-19
- Fick, A. (1855): Über Diffusion. Poggendorff's Annalen der Physik (94), S. 59–86
- Finlayson-Pitts, B.J.; Wingen, L.M.; Summer, A.L.; Syomin, D. Ramazan, K.A. (2003): The heterogeneous hydrolysis of NO₂ in laboratory systems and in outdoor and indoor atmospheres: An integrated mechanism. Physical Chemistry Chemical Physics (5) 2, S. 223-242
- Fitzer, E.; Fritz, W.; Emig, G. (1995): Technische Chemie – Einführung in die Chemische Reaktionstechnik. 4. Vollst. überarbeitete Auflage, Springer-Verlag, Berlin, ISBN 978-3540593119
- Franke, H. (1978): Bestimmung der Mindestzündenergie von Kohlenstaub/ Methan/ Luft-Gemischen (hybride Gemische), VDI-Berichte 304
- Fu, T.Y.; Gent, P.; Kumar, V. (2012): Efficacy, efficiency and safety aspects of hydrogen peroxide vapour and aerosolized hydrogen peroxide room disinfection systems. Journal of Hospital Infection (80) 3, S. 199-205
- Fuchs, E.; Blasgude, H.G. (2006): Normen für den Explosionsschutz im Bergbau – Sicherheit, Wirtschaftlichkeit, Umweltschutz. Glückauf (142) 12, S. 554-563
- Garcia, M.M.; Harpalani, S. (1986): Gases from Explosives Detonated in Underground Mines. Proceedings of the 3rd Mine Ventilation Symposium, Pennsylvania State University
- Garcia, M.M.; Harpalani, S. (1989): Distribution and Characterization of Gases Produced by Detonation of Explosives in an Underground Mine. Mining Science and Technology 8, S. 49-58
- [GESTIS] GESTIS International Limit Values. Datenbankabfrage (20.07.2018)
- [GHM] Betriebsanleitung GOX 100T V1.0. GHM Messtechnik GmbH
- Gilbert, E.E.; Siele, V.I.; Chandler, C.D.; Mundy, R.A.; Spencer, J.R.; Gibson, G.R.; Bolleter, W.T. (1982): New Procedures for Purifying TNT. Propellants, Explosives, Pyrotechnics (7) 6, S. 150-154

- Gillies, A.D.; Jackson, S. (1998): Some investigations into the explosibility of mine dust laden atmospheres. Coal Operators' Conference, University of Wollongong & AusIMM, S. 626-640
- Gönen, A. (2018): Ventilation Requirements for Today's Mechanized Underground Metal Mines. International Journal of Advanced Research in Engineering (4) 1, S. 7-10
- Görner, K.; Hübner, K. [Hrsg.] (2002): Gasreinigung und Luftreinhaltung. VDI-Buch, Springer-Verlag, ISBN 978-3540420064
- Graefe, G. (1975): Sprengschwaden im Steinkohlenbergbau. Glückauf (111) 8, S. 368-374
- Grafe, R. (2017): Electro-Mobility in Underground Mining. Mining Report Glückauf (153) 2, S. 158-164
- Gray, D.; Lissi, E.; Heicklen, J. (1972): Reaction of hydrogen peroxide with nitrogen dioxide and nitric oxide. Journal of Physical Chemistry (76) 14, S. 1919-1924
- Gründler, P. (2004): Chemische Sensoren – Eine Einführung für Naturwissenschaftler und Ingenieure. Springer-Verlag, ISBN 978-3540209843
- Hao, R.; Zhao, Y. (2016): Macrokinetics of NO Oxidation by Vaporized H₂O₂ Association with Ultraviolet Light. Energy & Fuels (30) 3, S. 2365-2372
- Harris, M.L.; Sapko, M.J.; Mainiero, R.J. (2003): Toxic Fume Comparison of a Few Explosives Used in Trench Blasting. In: Proceedings of the 29th Annual Conference on Explosives and Blasting Technique, Tennessee, S. 319-336
- Heinze, H. (1993): Sprengtechnik: Anwendungsgebiete und Verfahren. 2. überarbeitete Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart, ISBN 3342006536
- [Heute 2017] 11 Tote bei Explosion in ukrainischem Kohlebergwerk. Online abrufbar (07.06.2019) unter: www.heute.at/s/-17809418
- Hofmann, K.A. (1918): Lehrbuch der anorganischen Experimentalchemie. Springer-Verlag, Wiesbaden, ISBN 978-3663031802
- [HORIBA] Bedienungsanleitung APSA-370 SO₂-Messgerät
- Houot, R.; Duhamet, D. (1992): The use of sodium sulphite to improve the flotation selectivity between chalcopyrite and galena in a complex sulphide ore. Minerals Engineering (5) 3-5, S. 343-355
- Hüpen, B.; Kenig, E.Y. (2005): Rigorous modelling of NO_x absorption in tray and packed columns. Chemical Engineering Science (60), S. 6462-6471
- Hustrulid, W.A.; Bullock, R.L. (2001): Underground Mining Methods: Engineering Fundamentals and International Case Studies. SME, S. 661, ISBN 978-0873351935
- [ILO 2009] Safety and health in underground coalmines. ILO code of practice, International Labour Organization [Hrsg], Genf, 2009, ISBN 978-92-2-120162-4

- ISO 13320:2009-10, Particle size analysis - Laser diffraction methods. 11.06.2009
- Jackson, S.I. (2017): The dependence of Ammonium-Nitrate Fuel-Oil (ANFO) detonation on confinement. Proceedings of the Combustion Institute (36) 2, S. 2791-2798
- Jendersie, H.; Harzt, D.; Dietze, R. (1981): Sprengtechnik im Bergbau. 1. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
- Joshi, J.B.; Mahajani, V.V.; Juvekar, V.A. (1985): Invited Review Absorption of NO_x Gases. Chemical Engineering Communications (33), S. 1-92
- Jost, W. (1964): Grundlagen der Diffusionsprozesse. Angewandte Chemie (76) 11, S. 473-483
- Lopez Jimeno, E.; Lopez Jimeno, C.; Carcedo, F.J.A. (1995): Drilling and Blasting of Rocks. CRC Press, ISBN 978-9054101994
- Kast, H. (1921): Spreng- und Zündstoffe. Verlag F. Vieweg & Sohn
- Katsabanis, P.D.; Taylor, K. (2013): Toxicity of blasting fumes as a function of time after blasting. In: Singh, P.K.; Sinha, A.: Rock Fragmentation by Blasting: Fragblast 10. S. 503-510, ISBN 978-0415621434
- Kissell, F. (2003): Handbook for Dust Control in Mining. US Department of Health and Human Services (CDC, NIOSH), Information Circular 9465
- Köhler, J.; Meyer, R.; Homburg, A. (2008): Explosivstoffe. 10. vollst. überarbeitete Auflage. Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 978-3527320097
- [KOM 2011] Mitteilung der Europäischen Kommission: Grundstoffmärkte und Rohstoffe: Herausforderungen und Lösungsansätze. KOM(2011) 25, Brüssel, 2.2.2011
- Kübler, G.; Triebel, R. Knappe, M. (2016): Neue Anforderungen aus der Grenzwertdiskussion zu Stickoxiden NO_x. Kali und Steinsalz 2, S. 7-17
- Kuesel, T.R.; King, E.H.; Bickel, J.O. (1996): Tunnel Engineering Handbook. 2nd Edition, Springer US, ISBN 978-1461380535
- Lange, O. (1924): Chemisch-Technische Vorschriften: Ein Handbuch der Speziellen Chemischen Technologie Insbesondere für Chemische Fabriken und Verwandte Technische Betriebe Enthaltend Vorschriften aus Allen Gebieten der Chemischen Technologie mit Umfassenden Literaturnachweisen - IV. Band: Düngemittel (Sprengstoffe), Futtermittel, Lebensmittel. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3662314524
- Langefeld, O. (2017): Fully Automated Underground Mine – Vollautomatisierter untertägiger Bergbau. Mining Report Glückauf (153) 5, S. 429-436
- Linley, E.; Denyer, S.P.; McDonnell, G.; Simons, C.; Maillard, J.Y. (2012): Use of hydrogen peroxide as a biocide: new consideration of its mechanisms of biocidal action. Journal of Antimicrobial Chemotherapy (67), S. 1589-1596

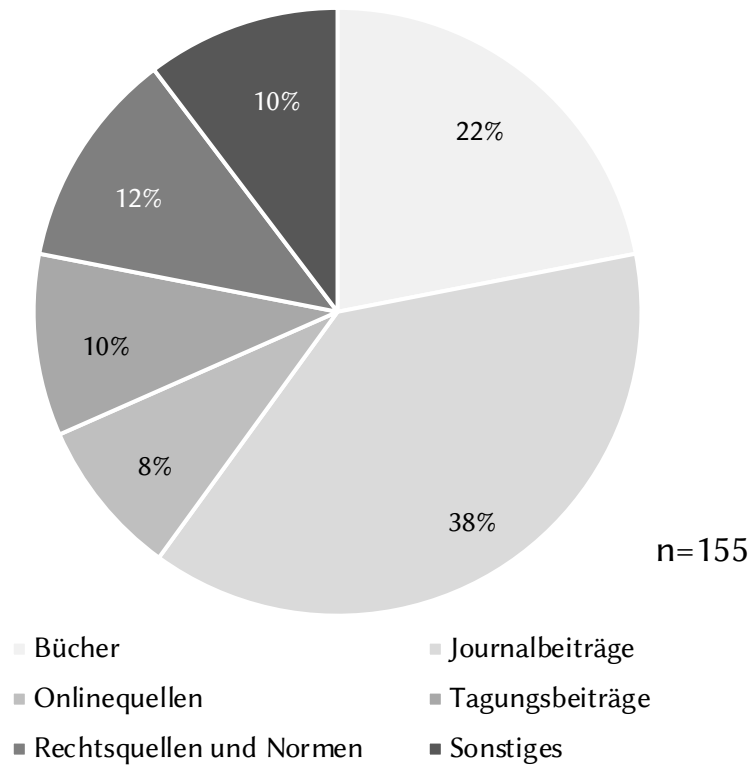
- Liu, Y.; Pan, J.; Tang, A.; Wang, Q. (2013): A study on mass transfer–reaction kinetics of NO absorption by using UV/H₂O₂/NaOH process. *Fuel* (108), S 254-260
- Lööw, J.; Johansson, B.; Andersson, E.; Johansson, J. (2019): *Designing Ergonomic, Safe, and Attractive Mining Workplaces*. CRC Press, ISBN 978-1138092211
- Madronich, S.; Hastie, D.R.; Ridley, B.A.; Schiff, H.I. (1984): Calculations of the Temperature Dependence of the NO₂ Photodissociation Coefficient in the Atmosphere. *Journal of Atmospheric Chemistry* (1) 2, S. 151-157
- Mahadevan, E.G. (2013): *Ammonium Nitrate Explosives for Civil Applications: Slurries, Emulsions and Ammonium Nitrate Fuel Oils*. Wiley-VCH, ISBN 978-3527330287
- Mainiero, R.J. (1997): A Technique for Measuring Toxic Gases Produced by Blasting Agents. In: *Proceedings of the 23rd Annual Conference on Explosives and Blasting Technique*, International Society of Explosives Engineers, Cleveland, OH, S. 595-604
- Mainiero, R.J.; Rowland, J.H. III; Harris, M.L.; Sapko, M.J. (2006): Behavior of Nitrogen Oxides in the Product Gases from Explosive Detonations. *Proceedings of the 32nd Annual Conference on Explosives and Blasting Technique*, Texas
- Maranda, A.; Paszula, J.; Zawadzka-Małota, I.; Kuczyńska, B.; Witkowski, W.; Nikolczuk, K.; Wilk, Z. (2011): Aluminum Powder Influence on ANFO Detonation Parameters. *Central European Journal of Energetic Materials* (8) 4, S. 279-292
- Maurer, W.C. (1963): Physical and chemical properties of AN. *Quarterly of the Colorado School of Mines* (58) 2, S. 2-6
- Meyer, R.; (1985): *Explosivstoffe*. 6. Überarbeitete Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, ISBN 3-527262970
- Mundy, R.A.; Gilbert, F.E. (1981): TNT Purification Studies. Final Report, Dokument AD-A109 719, Defense Technical Information Center, Alexandria, Virginia, USA
- Naik, S.; Tredwin, C.J.; Scully, C. (2006): Hydrogen peroxide tooth-whitening (bleaching): Review of safety in relation to possible carcinogenesis. *Oral Oncology* (42) 7, S. 669-674
- Namazi, E.; Tonnizam Mohammad, E.; Alavi Nezhad Khalil Abad, S.V.; Hajihassani, M.; Kalatehjari, R. (2011): Evaluation of Effective Parameters for the Drilling and Blasting of Boulders. *National Geoscience Conference*, Johor, Malaysia
- Nash, P.E.; Tachakra, S.S.; Baird, H. (1988): Pneumothorax following inhalation of caustic soda fumes. *Archives of Emergency Medicine* (5), S. 45-47
- Neumüller, O.-A. [Hrsg.] (1983): *Römpp Chemie Lexikon*. 8. Auflage, Frank'sche Verlagshandlung, Stuttgart, ISBN 3-440045137

- [NewIndianExpress 2018] Five dead, three injured in China coal mine explosion. Online abrufbar (07.06.2019) unter: www.newindianexpress.com/world/2018/oct/16/five-dead-three-injured-in-china-coal-mine-explosion-1886197.html
- NIOSH (2007): NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards. NIOSH Publications, Cincinnati, Ohio
- NIOSH (2019): All Mining Disasters: 1839 to Present. Online abrufbar (09.11.2019) unter: www.cdc.gov/niosh/mining/statistics/content/allminingdisasters.html
- [ntv 2018] 13 Arbeiter sterben bei Gasexplosion. Online abrufbar (07.06.2019) unter: www.n-tv.de/panorama/13-Arbeiter-sterben-bei-Gasexplosion-article20783770.html
- Nyberg, U.; Klippmark, V.; Karlström, H.; Beyglou, A.; Petropoulos, N. (2015): Short time measurements of toxic fumes from detonation of emulsion explosive. Swebrec Report 2015:1
- [OBA Saarland 1999] Oberbergamt für das Saarland und das Land Rheinland-Pfalz [Hrsg.] (1999): Bergbau und Bergbehörden im Saarland und im Land Rheinland-Pfalz – Jahresbericht 1999. Saarbrücken
- [OML 2015] Mining Health, Safety and Prevention Review. Final Report, Ontario Ministry of Labour, Toronto, 2015, online abrufbar (05.02.2018) unter: www.workplacesafetynorth.ca/sites/default/files/Mining_review_2015_final_report-1.pdf
- Organiscak, J.A. (2013): Examination of water spray airborne coal dust capture with three wetting agents. Transactions SME (334), S. 427-434
- [OrissaPost 2019] Ukraine mine disaster death toll increases to 17. Online abrufbar (07.06.2019) unter: www.orissapost.com/ukraine-mine-disaster-death-toll-increases-to-17
- Prostański, D. (2013): Use of Air-and-Water Spraying Systems for Improving Dust Control in Mines. Journal of Sustainable Mining (12) 2, S. 29-34
- [QGN 20] Queensland Guidance Note QGN 20 v3: Management of oxides of nitrogen in open cut blasting. The State of Queensland, Department of Employment, Economic Development and Innovation, 2011
- Rajamani, V. (2016): Development of engine system technologies to meet increasingly challenging emission legislation. In: Mischo, H.; Müller, T.; Herold, J.: Beiträge zum 2. Internationalen Freiburger Fachkolloquium, Grubenbewetterung und Gase, S. 167-171, ISBN 978-386012537
- Rodrigues, F.T.; Serro, A.P.; Polido, M.; Ramalho, A.; Figueiredo-Pina, C.G. (2017): Effect of bleaching teeth with hydrogen peroxide on the morphology, hydrophilicity, and mechanical and tribological properties of the enamel. Wear 374, S. 21-28

- Rowland, J.H. III; Mainiero, R. (2000): Factors Affecting ANFO Fumes Production. In: Proceedings of the 26th Annual Conference on Explosives and Blasting Technique, Vol. 1, International Society of Explosives Engineers, Cleveland, OH, S. 163-174
- Rubin, A.E.; Bentur, L.; Bentur, Y. (1992): Obstructive airway disease associated with occupational sodium hydroxide inhalation. British Journal of Industrial Medicine (49), S. 213-214
- Sapko, M.; Rowland, J.; Mainiero, R.; Zlochower, I. (2002): Chemical and physical factors that influence NO_x production during blasting – exploratory study. In: Proceedings of the 28th Annual Conference on Explosives and Blasting Technique, Las Vegas, NV, S. 317-330
- Schwarz, S.; Krebs, H. (2016): Messung toxischer Schwadenbestandteile von gewerblichen Sprengstoffen. In: Mischo, H.; Müller, T.; Herold, J.: Beiträge zum 2. Internationalen Freiburger Fachkolloquium, Grubenbewetterung und Gase, S. 137-144, ISBN 978-386012537
- Shen, W.Z.; Fornasiero, D.; Ralston, J. (2001): Flotation of sphalerite and pyrite in the presence of sodium sulfite. International Journal of Mineral Processing (63) 1, S. 17-28
- [Spiegel 2016] 36 Bergleute sterben bei Grubenunglück in Russland. Online abrufbar (07.06.2019) unter: www.spiegel.de/panorama/grubenunglueck-in-workuta-36-tote-in-kohlemine-in-russland-a-1079759.html
- [Sputnik 2015] Bergungsarbeiten nach schwerem Grubenunglück in Donezk abgeschlossen – 33 Tote. Online abrufbar (07.06.2019) unter: <https://de.sputniknews.com/panorama/20150305301382754>
- Stokes, G.G. (1851): On the Effect of the Internal Friction of Fluids on the Motion of Pendulums. Transactions of the Cambridge Philosophical Society (9), II, S. 8-106
- Suchak, N.J.; Jethani, K.R.; Joshi, J.B. (1991): Modelling and simulation of NO_x absorption in pilot scale packed columns. AIChE Journal (37) 3, S. 323-339
- Sun, B.; Sheng, M.; Gao, W.; Zhang, L.; Arowo, M.; Liang, Y.; Shao, L.; Chu, G.-W.; Zou, H.; Chen, J.-F. (2017): Absorption of Nitrogen Oxides into Sodium Hydroxide Solution in a Rotating Packed Bed with Pre-oxidation by Ozone. Energy & Fuels (31) 10, S. 11019-11025
- Sun, Y.; Hong, X.; Zhu, T.; Guo, X.; Xie, D. (2017): The Chemical Behaviors of Nitrogen Dioxide Absorption in Sulfite Solution. Applied Sciences (7) 4, Artikel 377
- [SWA 2018] Workplace Exposure Standards for Airborne Contaminants. Safe Work Australia, 2018, ISBN 978-1-76051-455-6
- Swanson, J.-G. (2012): Entwicklung von Bedüsungskonzepten unter Berücksichtigung der Umwelteinflüsse für die technische Staubbekämpfung im Steinkohlenbergbau. Dissertation, Clausthal-Zellerfeld, ISBN 978-3-86948-226-2

- Swanson, J.-G.; Langefeld, O. (2015): Fundamental research in water spray systems for dust control. *Mining Technology* (124) 2, S. 78-82
- Takeuchi, H.; Ando, M.; Kizawa, N. (1977): Absorption of Nitrogen Oxides in Aqueous Sodium Sulfite and Bisulfite Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* (16) 3, S. 303-308
- Tessum, M.W. (2015): Effects of Spray Surfactant and Particle Charge on Respirable Dust Control. Dissertation, University of Minneapolis
- Tessum, M.W.; Raynor, P.C. (2017): Effects of Spray Surfactant and Particle Charge on Respirable Coal Dust Capture. *Safety and Health at Work* (8), S. 296-305
- Tran-Valade, T.T.; Allen, C.L. (2013): Ventilation-On-Demand Key Consideration for the Business Case. In: *Proceedings of the Toronto 2013 CIM Conference*, CIM, Toronto
- [TRGS900 2004] TRGS – Technische Regeln für Gefahrstoffe, Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz, TRGS 900, Ausgabe 2004. Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin
- [TRGS900 2016] TRGS – Technische Regeln für Gefahrstoffe, Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz, TRGS 900, Ausgabe 2006, Fassung vom 04.11.2016. Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin
- [TRGS905 2018] TRGS – Technische Regeln für Gefahrstoffe, Verzeichnis krebserzeugender, keimzellmutagener oder reproduktionstoxischer Stoffe, TRGS 905, Ausgabe 2016, Fassung vom 02.05.2018. Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin
- Triebel, R.; Kübler, G.; Knappe, M. (2016): Expositionsminderung im Kali- und Steinsalzbergbau – Anforderungen und Maßnahmenpaket. In: Mischo, H.; Müller, T.; Herold, J.: *Beiträge zum 2. Internationalen Freiburger Fachkolloquium, Grubenbewetterung und Gase*, S. 11-20, ISBN 978-386012537
- Umweltbundesamt (2017): Schwefeldioxid (SO₂) im Jahr 2016. Fachgebiet II 4.2, online abrufbar unter (25.05.2018): umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/370/dokumente/so2_2016.pdf
- UNECE Transport Division (2017): Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals GHS (Rev.7). United Nations (Hrsg.), ISBN 978-9211171310
- van Weele, M.; Duynkerke, P.G. (1993): Effect of Clouds on the Photodissociation of NO₂: Observations and Modelling. *Journal of Atmospheric Chemistry* (16) 3, S. 231-254
- Vázquez, G.; Alvarez, E.; Cancela, A.; Navaza, J.M. (1995): Density, Viscosity, and Surface Tension of Aqueous Solutions of Sodium Sulfite and Sodium Sulfite + Sucrose from 25 to 40 °C. *Journal of Chemical and Engineering Data* (40) 5, S. 1101-1105

- [VCI 2018] Chemiewirtschaft in Zahlen 2018. Verband der Chemischen Industrie e.V., Frankfurt, abrufbar unter (07.09.2018):
www.vci.de/vci/downloads-vci/publikation/chemiewirtschaft-in-zahlen-print.pdf
- VdTÜV [Hrsg.] (2015): AD-2000 Regelwerk. 9. Auflage, Verband der Technischen Überwachungs-Vereine e.V., Arbeitsgemeinschaft Druckbehälter, Berlin, ISBN 978-3410256632
- Wang, P.; Tan, X.; Cheng, W.; Guo, G.; Liu, R. (2018): Dust removal efficiency of high pressure atomization in underground coal mine. *International Journal of Mining Science and Technology* (28), S. 685-690
- Watts, A. (1887): Relation of Coal-Dust to Explosions in Mines. *Nature* (36), S. 221
- WHO (2000): Air Quality Guidelines for Europe. Second Edition, World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen, ISBN 978-9289013581
- WHO (2003): Hydrogen Sulfite: Human Health Aspects. World Health Organization, Concise International Chemical Assessment Document 53, Genf, ISBN 9241530537
- Wild, H.W. (1965): Entstehung und Bekämpfung von Schießschwaden unter besonderer Berücksichtigung des Steinkohlenbergbaus. *Nobel-Hefte* (31) 4, S. 154-160
- Wild, H.W. (1977): Sprengtechnik im Bergbau, Tunnel- und Stollenbau. Verlag Glückauf GmbH, Essen, ISBN 978-3773902177
- [YOKOGAWA] Kalibrierzertifikat des eingesetzten Rotameters
- Zawadzka-Małota, I. (2015): Testing of mining explosives with regard to the content of carbon oxides and nitrogen oxides in their detonation products. *Journal of Sustainable Mining* (14), S. 173-178
- Zhang, Z.-X. (2016): Rock Fracture and Blasting – Theory and Applications. B-H/Elsevier Science, ISBN 978-0128026885
- Zimmermann, R. (1993): Emulsionssprengstoffe für den Steinkohlenbergbau. *Bergbau* 10, S. 448-452
- Zimmermann, R.; Streich, M. (2000): Neuere Untersuchungen der DMT-Bergbau-Versuchsstrecke an Wettersprengstoffen. *DMT-Berichte aus Forschung und Entwicklung* (83), S. 79-98



12 Anhang

Anhangsverzeichnis

Anhangsverzeichnis	i
Abbildungsverzeichnis des Anhangs	iii
Tabellenverzeichnis des Anhangs	iii
1 Untertägige Messung mit Wasserbedüsung	v
2 Erläuterungen zu R&I Fließbildern	vii
3 Druck-/ Volumenstromverhältnis der Labordüsen	ix
4 Erläuterungen zu H- und P-Sätzen des GHS	xi
5 Übersicht der Messungen am Sprengkanal	xv
6 Übersicht der Messungen unter Tage	xvii

Abbildungsverzeichnis des Anhangs

Abbildung A: Messkonzept Schwadenmessung mit Wasserbedüsung.	v
Abbildung B: Die drei Bündeldüsen an der Bedüsungsposition 2.	vi
Abbildung C: Erläuterung zur PCE-Kennzeichnung.	vii
Abbildung D: Druckabhängige Volumenströme der verwendeten Düsen.	ix

Tabellenverzeichnis des Anhangs

Tabelle A: Verwendete Buchstaben zur PCE-Kennzeichnung.	vii
Tabelle B: Wortlaut zu den angegebenen H- und P-Sätzen.	xii
Tabelle C: Übersicht der am Sprengtunnel durchgeführten Versuche.	xv
Tabelle D: Übersicht der in-situ Messungen im Sprengvortrieb.	xvii

1 Untertägige Messung mit Wasserbedüsung

Sowohl die im Labor durchgeführten Messungen sowie Literaturangaben zeigen, dass eine Nitrosegasabscheidung durch Wasserbedüsung nicht möglich erscheint. Zur Überprüfung dieser Aussagen ist im Rahmen der Untersuchung zu der vorliegenden Arbeit eine Messung unter Tage mit Wasserbedüsung durchgeführt worden.

Bei der Grube handelt es sich um ein Steinkohlenbergwerk, die Messung erfolgte in einer Sprengung im Rahmen des Streckenvortriebs einer Flözstrecke. Die Mächtigkeit des Flözes betrug 1,2 m, die Sprengung erfolgte mit 100 kg Wettersprengstoff.

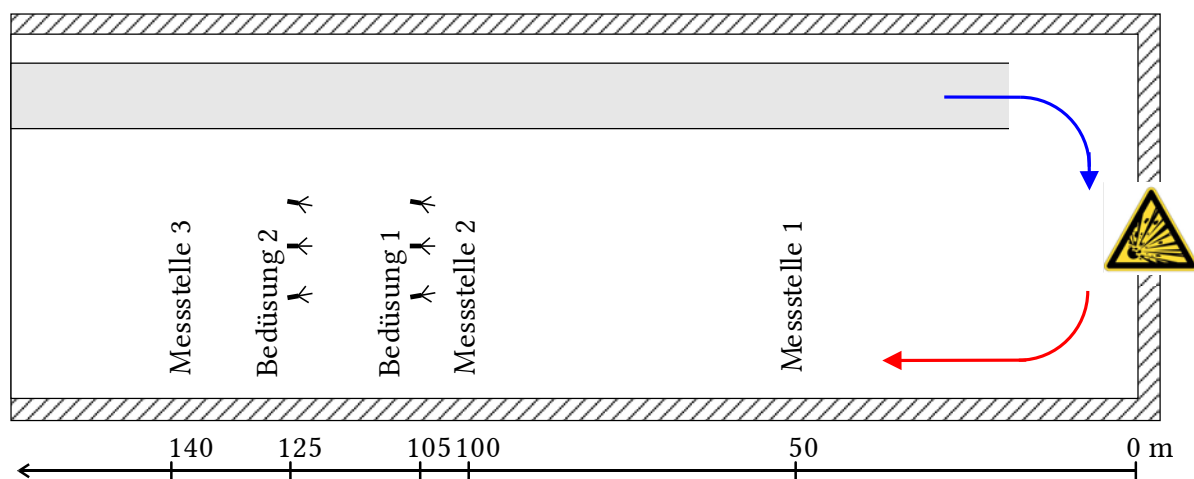


Abbildung A: Messkonzept Schwadenmessung mit Wasserbedüsung

Abbildung A zeigt die Situation in Bezug auf die Position der Bedüsungs- und Messstellen. Direkt hinter der Messstelle bei 100 m ist die erste Wasserbedüsung installiert, etwa 20 m weiter folgt eine zweite Bedüsungsstelle. Bei beiden Bedüsungen handelt es sich um jeweils drei Bündeldüsen (Lechler 502.748.30), welche den kompletten Streckenquerschnitt bedüsen mit einem Volumenstrom von etwa 50 l/min an jeder Bedüsungsstelle. Abbildung B (Seite vi) zeigt die Düsenanordnung an einer der Bedüsungsstellen. Eine dritte NO_2 -Messstelle befindet sich 140 m vom Sprengort entfernt hinter der zweiten Bedüsung.



Abbildung B: Die drei Bündeldüsen an der Bedüsungsposition 2

Von 55 bis 100 m Abstand vom Sprengort sank die NO_2 -Konzentration um 4,5 ppm. Umgerechnet auf die Reduktion pro Meter Streckenlänge ergibt sich die NO_2 -Abnahme hier zu 0,1 ppm/m. Zwischen den Messstellen 2 und 3 wurde eine NO_2 -Konzentrationsabnahme von 3,9 ppm gemessen. Daraus ergibt sich im Bereich der Wasserbedüsung eine längenbezogene NO_2 -Reduktion von 0,08 ppm/m. Gemessen wurde dabei jeweils 1,4 m über der Sohle und 0,9 m vom rechten Stoß (in Auffahrungsrichtung) entfernt.

Als Ergebnis lässt sich festhalten, dass bei Verwendung einer Wasserbedüsung mit Bündeldüsen und großen Volumenströmen keine Reduktion des Stickstoffdioxids in den Schwaden messbar ist, die die Reduktion ohne Bedüsung übersteigt. Die Möglichkeit zu einer derartigen Messung ergab sich nur einmal, so dass keine weiteren Messungen zur Reproduzierbarkeit des Ergebnisses durchgeführt werden konnten.

2 Erläuterungen zu R&I Fließbildern

Die unter anderem in Abbildung 6 (Seite 40) genutzte PCE-Kennzeichnung (Process Control Engineering) nach EN 62424 wird hier anhand der verwendeten Buchstaben und einer Beispielmessstelle (Abbildung C) erläutert.

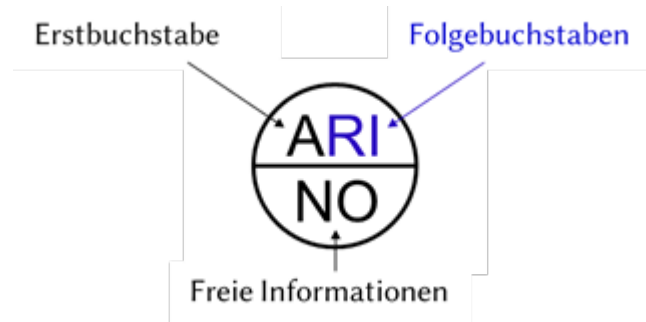


Abbildung C: Erläuterung zur PCE-Kennzeichnung

Im oberen Teil des Kreises wird die Funktion und Aufgabe der Mess- und Regelstelle angegeben. Dabei gibt der Erstbuchstabe die PCE-Kategorie an, und der oder die Folgebuchstaben die PCE-Verarbeitungsfunktion(en). Die in dieser Dissertationsschrift verwendeten Buchstaben sind in Tabelle A gegeben.

Tabelle A: Verwendete Buchstaben zur PCE-Kennzeichnung

Erstbuchstabe	Folgebuchstaben
A Analyse	C Steuerung oder Regelung
F Durchfluss	I Anzeige
P Druck	O Funktionsanzeige; ja/nein
T Temperatur	R Aufzeichnung

Für die Folgebuchstaben gibt es dabei eine zu berücksichtigende Besonderheit: das in Abbildung 6 (Seite 40) verwendete O für die Funktionsanzeige darf nach Norm ausschließlich rechts außerhalb des Kreises genutzt werden. Dies gilt ebenfalls für die hier nicht verwendeten Folgebuchstaben A, H, L, S und Z.

Im unteren Halbkreis können beliebige Informationen angegeben werden, beispielsweise die Messstellennummer, Hersteller oder die Stoffe, auf die sich die Messstelle bezieht.

Bei der in Abbildung C gezeigten Messstelle wird analysiert und das Ergebnis aufgezeichnet sowie angezeigt. Über die Angabe im Feld für Zusatzinformationen wird ersichtlich, dass sich diese Schritte auf Stickstoffmonoxid (NO) beziehen.

3 Druck-/ Volumenstromverhältnis der Labordüsen

Abbildung D zeigt die graphische Darstellung der druckabhängigen Volumenströme der beiden im Labor verwendeten Düsen sowie die dazu passenden Regressionsgeraden mit dem jeweiligen Bestimmtheitsmaß R^2 .

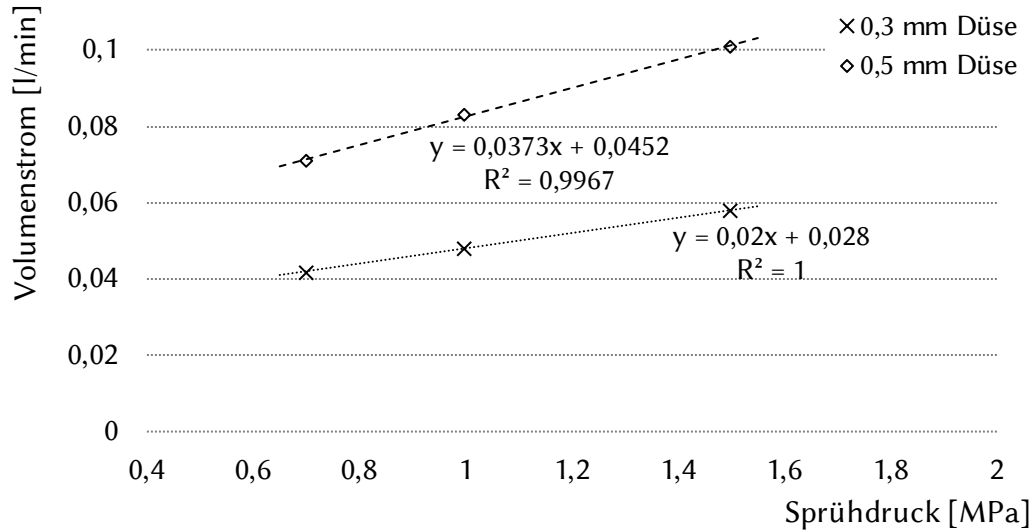


Abbildung D: Druckabhängige Volumenströme der verwendeten Düsen

Bei beiden Düsen kann eine Regressionsgerade gefunden werden, deren Bestimmtheitsmaß 1, bzw. näherungsweise 1 beträgt. R^2 gibt an, wie weit die einzelnen Messwerte von der Regressionsgeraden streuen bzw. abweichen. In dem Fall, dass alle Messwerte auf der Regressionsgeraden liegen, also den Erwartungswerten entsprechen, ist $R^2=1$. berechnet sich für eine lineare Regression nach folgender Formel:^[Fahrmeir 2016]

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (32)$$

Dabei beschreibt \hat{y}_i den Erwartungswert laut Regressionsgerade zu dem entsprechenden x_i ; \bar{y} den Mittelwert aller y_i und $\bar{\hat{y}}$ entsprechend den Mittelwert aller Erwartungswerte (\hat{y}_i). Der Mittelwert berechnet sich allgemein nach:^[Fahrmeir 2016]

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} \quad (33)$$

4 Erläuterungen zu H- und P-Sätzen des GHS

Mit dem von der Wirtschaftskommission für Europa der Vereinten Nationen (UNECE) entworfenen “Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals” (GHS) besteht seit 2003 ein System zur Gefahreinstufung und Kennzeichnung von Chemikalien. Die wichtigsten Punkte dieses Systems sind die einheitlichen Gefahrensymbole, die *H-Sätze* (Hazard Statements) zur Einordnung der von diesem Stoff ausgehenden Gefahren sowie die *P-Sätze* (Precautionary Statements) als Sicherheitshinweise zum Umgang mit diesen Stoffen.

Dabei folgt die Einordnung eines Stoffes nach den von ihm ausgehenden Gefahren auf Grundlage von vorgegebenen, strukturierten Verfahren zur Klassifizierung, welche sowohl in Textform als auch in Flussdiagrammen dargestellt sind. Aufgrund dieser Gefahrenbewertung erfolgt die Zuweisung von H-Sätzen und P-Sätzen.

Diese sind modular aufgebaut:

- An erster Stelle steht das H oder P
- Auf den Buchstaben folgt ein dreistelliger Zahlencode:
 - Die erste Ziffer des Codes steht für die Gruppe der Gefahr:
 - Bei den H-Sätzen:
 - „2“ physikalische Gefahren
 - „3“ gesundheitliche Gefahren
 - „4“ Umweltgefahren
 - Bei den P-Sätzen:
 - „1“ Allgemeines
 - „2“ Prävention
 - „3“ Reaktionen
 - „4“ Aufbewahrung
 - „5“ Entsorgung
 - Die beiden Folgenummern werden fortlaufend vergeben, jedoch gruppiert (z.B. H220 bis H230: „flammability“)

Gelten für einen Stoff mehrere H- und (oder) P-Sätze, so wird generell einmal das H (oder P) geschrieben, gefolgt von den zutreffenden Zahlencodes. Allein geltende Sätze werden mit einem „-“ voneinander getrennt, zusammen geltende Sätze werden mit einem „+“ verbunden (wie in Tabelle 17 angegeben).

Der englische Wortlaut zu den in dieser Dissertationsschrift in Codeform angegebenen H- und P-Sätzen ist in Tabelle B angegeben. Da es, insbesondere im Falle eines direkten Kontakts mit dem Stoff, nicht zweckmäßig wäre zunächst im Tabellenwerk die Bedeutung der Codes nachzuschlagen, wird auf den Sicherheitsetiketten von Chemikalien zusätzlich zu den Gefahrensymbolen die entsprechende Textform angegeben.

Tabelle B: Wortlaut zu den angegebenen H- und P-Sätzen^[UNECE 2017]

Code	Wortlaut
<i>H2</i>	<i>Physical hazard statements</i>
H271	May cause fire or explosion; strong oxidizer
H272	May intensify fire; oxidizer
H290	May be corrosive to metals
<i>H3</i>	<i>Health hazard statements</i>
H301	Toxic if swallowed
H302	Harmful if swallowed
H314	Causes severe skin burns and eye damage
H318	Causes serious eye damage
H319	Causes serious eye irritation
H332	Harmful if inhaled
H335	May cause respiratory irritation
<i>H4</i>	<i>Environmental hazard statements</i>
H400	Very toxic to aquatic life
H412	Harmful to aquatic life with long lasting effects
<i>P2</i>	<i>Prevention precautionary statements</i>
P220	Keep away from clothing and other combustible materials
P273	Avoid release to the environment
P280	Wear protective gloves/protective clothing/eye protection/face protection/hearing protection/...
<i>P3</i>	<i>Response precautionary statements</i>
P301	IF SWALLOWED:

P305	IF IN EYES:
P308	IF exposed or concerned:
P310	Immediately call a POISON CENTER/doctor/...
P330	Rinse mouth
P331	Do NOT induce vomiting
P338	Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing.
P351	Rinse cautiously with water for several minutes

5 Übersicht der Messungen am Sprengkanal

Tabelle C zeigt die am Sprengkanal durchgeführten Versuche. Die Nummerierung der Versuche entspricht dem Format V[Messtag];[Versuchsnummer], somit sind die Versuche in Tabelle C in chronologischer Reihenfolge sortiert. Die angegebenen Abnahmen der Schwadenkomponenten stellen die prozentuale Abnahme von Messstelle 1 (Schwadeneingang) zu Messstelle 2 (Auslass) dar.

Tabelle C: Übersicht der am Sprengtunnel durchgeführten Versuche

Versuch	Abnahme CO [%]	Abnahme NO [%]	Abnahme NO ₂ [%]	Bedü- sung	Anmerkung
V1;1	-21,0	-23,3	-30,5	o.B.	
V1;2	-16,0	-23,2	-22,8	1%	
V1;3	-18,5	-26,1	-22,8	1%	
V1;4	-15,3	-25,6	-21,1	1%	
V1;5	-16,8	-25,1	-14,3	1%	NO ₂ ≤ 1ppm, emissionsarmer Sprengstoff, nicht berücksichtigt
V1;6	-21,0	-26,9	-18,0	1%	NO ₂ ≤ 1ppm, emissionsarmer Sprengstoff, nicht berücksichtigt
V1;7	-22,4	-27,4	-16,4	o.B.	
V1;8	-20,1	-26,2	-12,1	2%	NO ₂ ≤ 1,4 ppm, emissionsarmer Sprengstoff
V1;9	-6,3	-16,7	-12,9	2%	
V1;10	-20,1	-29,9	-27,0	2%	
V1;11	-7,0	-13,7	-0,8	o.B.	
V2;1	-9,9	-20,0	-6,6	o.B.	
V2;2	-5,4	-18,3	-8,8	1%	
V2;3	-32,9	-40,9	-46,4	1%	
V2;4	-25,1	-33,0	-37,1	2%	
V2;5	-34,4	-44,8	-44,8	2%	
V2;6	-34,2	-41,1	-31,7	2%	
V2;7	-30,9	-38,9	-6,2	o.B.	
V2;8	-29,8	-40,2	-36,9	2%	
V2;9	-22,5	-31,1	-25,9	2%	

o.B.: ohne Bedüsung; 1%: 1 Gew.-% Na₂SO₃ Absorptionslösung; 2%: 2 Gew.-% Na₂SO₃ Absorptionslösung

6 Übersicht der Messungen unter Tage

In Tabelle D sind die Daten zu der Messreihe im Streckenvortrieb unter Tage dargestellt. Neben der auf Abnahme der Schwadenkomponenten wird die Wettermenge, die Temperatur vor Ort und die Menge an Wettersprengstoff und Sprengschnur für die einzelnen Versuche angegeben.

Tabelle D: Übersicht der in-situ Messungen im Sprengvortrieb

Versuch	Abnahme CO [%]	Abnahme NO [%]	Abnahme NO ₂ [%]	Wetter- menge [m ³ /s]	T [°C]	Sprengstoff W I [kg] / Schnur [m]
o.B. 1	-35,8	-38,3	-26,5	14,4	22	25 / 0
o.B. 2	-55,5	-63,7	-57,6	12,6	22	25 / 0
o.B. 3	-46,0	-51,3	-44,4	13,0	21	48 / 0
o.B. 4	-65,5	-68,0	-65,7	13,0	-	42 / 0
m.B. 1	-54,1	-60,9	-51,0	13,5	20	35 / 20
m.B. 2	-38,6	-50,1	-51,9	14,4	23	75 / 20
m.B. 3	-29,6	-43,0	-50,0	14,2	21	85 / 0

o.B.: ohne Bedüsung; m.B.: mit Bedüsung

Bei Versuch o.B. 3 wurden die höchsten NO und NO₂-Konzentrationen an Messstelle 1 gemessen. Die niedrigste NO₂-Konzentration an Messstelle 1 trat bei o.B. 1 auf, die niedrigste NO-Konzentration bei m.B. 3.

Weiterhin sind im Rahmen dieser Untersuchung neun Grubenfahrten auf zwei verschiedenen Bergwerken zur Untersuchung der Schwadenzusammensetzung als Grundlage zur Auswahl eines Prüfgases durchgeführt worden. Dabei sind auch die Konzentrationsverteilung der Schwaden über den Streckenquerschnitt und die entsprechenden Geschwindigkeitsprofile bestimmt worden. Fünf dieser Messungen fanden an dem Betriebspunkt statt, an welchem anschließend die Messreihe mit Absorptionsmittelbedüsung durchgeführt wurde. Eine weitere Messung wurde im Rahmen des Schwefelgasnachweises in den Schwaden durchgeführt.